
Grenzflächenpolarisationen in Übergangsmetalloxiden: Von der Grundlagenforschung zur Anwendung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
(Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von
Stephan Krohns



Institut für Physik
Elektronische Korrelationen und Magnetismus
Lehrstuhl für Experimentalphysik V

Augsburg, Dezember 2009

1. Gutachter:	Prof. Dr. Alois Loidl
2. Gutachter:	Prof. Dr. Armin Reller
3. Gutachter:	Prof. Dr. Paul Muralt
Tag der mündlichen Prüfung:	04.02.2010

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Grundlagen der Dielektrik	5
2.1.1	Dielektrika in elektrischen Feldern	5
2.1.2	Polarisationsmechanismen	6
2.1.3	Dielektrische Relaxation	8
2.1.4	Maxwell-Wagner Polarisation	13
2.1.5	Leitfähigkeitsbeiträge	15
2.1.6	Beschreibung der Ersatzschaltkreise	19
2.1.7	Ferroelektrizität	21
2.2	Grundlagen des Magnetismus	25
3	Kolossale dielektrische Konstanten	29
3.1	Motivation und technische Anwendung	29
3.2	Ferroelektrizität	31
3.2.1	Verschiebungsvorgang	31
3.2.2	Ordnungs-Unordnungs-Übergang	32
3.2.3	„Incipient“ Ferroelektrizität	33
3.2.4	Elektronische Ferroelektrizität	34
3.2.5	Spin-getriebene Ferroelektrizität	35
3.3	AC-Leitfähigkeit	39
3.4	Maxwell-Wagner Relaxation	40
3.4.1	Blockierende Elektroden	40
3.4.2	Grenzflächenpolarisation	42
3.5	Metall-Isolator Übergang	44
3.6	Ladungsdichtewellen	46
4	Experimentelle Details	49
4.1	Breitbandige dielektrische Spektroskopie	50
4.1.1	Messtechniken und Geräte	50
4.1.2	Messgrößen	55
4.2	Feldabhängige Polarisation: P(E)	59
4.2.1	Messprinzip und Umsetzung	60

4.2.2	Auswertung der Messdaten	63
4.3	Kryosysteme	63
4.4	Probenpräparation	65
4.4.1	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	65
4.4.2	$\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	67
4.4.3	$\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$	67
4.5	Probenkontaktierung	67
5	Das System $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	69
5.1	Undotiertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	70
5.1.1	Strukturanalyse	70
5.1.2	Magnetische Eigenschaften	74
5.1.3	Dielektrische Spektroskopie	78
5.1.4	Ursache der kolossalen dielektrischen Konstanten	90
5.1.5	Optische Spektroskopie	97
5.2	Dotiertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	106
5.2.1	Strukturanalyse	106
5.2.2	Magnetische Eigenschaften	109
5.2.3	Dielektrische Spektroskopie	111
5.3	$\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$)	119
5.3.1	Strukturanalyse	120
5.3.2	Magnetische Eigenschaften	122
5.3.3	Dielektrische Spektroskopie	126
5.4	Dünne $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Filme	131
6	Das System $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$	135
6.1	Strukturanalyse	135
6.2	Dielektrische Spektroskopie	139
6.3	Ursachen der kolossalen dielektrischen Konstante	145
7	Zusammenfassung	147
A	Anhang	153
A.1	Relaxationszeit eines Ersatzschaltkreises	153
A.2	P(E)-Messung am $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall	154
A.3	P(E)-Messung am $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristall dotiert mit Mangan	155
	Literaturverzeichnis	157

1 Einleitung

Oxidische Elektrokeramiken sind aus der heutigen Elektronik aufgrund ihrer vielfältigen physikalischen Eigenschaften und Funktionalitäten nicht mehr wegzudenken. Von Supraleitung über Ferroelektrizität hin zu kolossalen Magnetwiderständen stehen die Effekte dieser Materialien sowohl im Fokus der Grundlagenforschung als auch im Blick anwendungsnaher Forschungsbereiche. Eine bedeutende Aufgabe ist dabei die Erforschung der Beziehung von physikalischen und strukturellen Eigenschaften sowie die Übertragung dieses Wissens auf technische Anwendungen. Gerade die moderne Kommunikationstechnologie benötigt neuartige Funktionsmaterialien mit präzise kontrollierbaren spezifischen Eigenschaften und Funktionen, um den Bedarf an schnelleren und kostengünstigeren Geräten zu decken. Neben der Miniaturisierung bei konstanter oder sogar gesteigerter Performance möglicher Anwendungen, ist die *Nachhaltigkeit* dieser Materialien hinsichtlich der Entsorgung, des Energieverbrauchs bei der Synthese sowie in Bezug auf die Substitution von teuren umweltschädlichen Komponenten eine treibende Kraft für Innovationen. So ist es nicht verwunderlich, dass auf diesem Gebiet oft nur eine sehr kurze Zeitspanne zwischen der grundlegenden Erforschung eines Effektes bzw. Materials, über eine Applikationsentwicklung bis hin zur Marktreife vergeht.

Ein Spezialgebiet der modernen Kommunikationselektronik ist die drahtlose Datenübertragung bei Geräten, die teilweise ohne eigene Energiequelle auskommen, wie z. B. RFID-Chips. Die Entwicklung dieser Technik hat vielfältige Auswirkungen auf das tägliche Leben, sie beeinflusst beispielsweise Lebensqualität, Sicherheit, Umwelt und Gesundheitswesen. Für solche Geräte werden unter anderem hocheffiziente integrierte Antennen benötigt, die neben der Miniaturisierung der Schaltung auch eine deutliche Reduzierung der zum Betrieb benötigten Energie erfordern. Eine Materialklasse für solche Anwendungen sind beispielsweise ferroelektrische Oxide, welche eine relativ hohe dielektrische Konstante mit $\epsilon' \approx 300$ aufweisen. Die Temperatur- und/oder Spannungsstabilität in diesen Systemen ist jedoch noch stark verbesserungswürdig. Es besteht somit der Bedarf an Materialien, welche bessere Eigenschaften zeigen, d. h. eine größere Temperaturstabilität, eine höhere Durchbruchsspannung und eine kolossale dielektrische Konstante bis zu GHz-Frequenzen.

Substanzen mit hohen dielektrischen Konstanten sind nicht nur in integrierten Schaltungen für die Kommunikationselektronik von großer Relevanz. Sie kommen auch in sogenannten „Superkondensatoren“ mit hoher Kapazität zur Energiespeicherung zum Einsatz, beispielsweise in Hybridautos als Batterieersatz, da Bremsenergie schnell gespeichert und für Beschleunigungsvorgänge zügig abgerufen werden kann. Eine Verwirklichung solcher Superkondensatoren wäre neben den momentan eingesetzten Doppelschichtkondensatoren mit flüssigem Elektrolyt auch auf der Basis von Festkörpern denkbar.

Anfang dieses Jahrtausends wurde eine mögliche Substanz entdeckt, welche die eben beschriebenen Anforderungen zu erfüllen verspricht: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Im Jahr 2001 analysierten Homes *et al.* [73] erstmals ausführlich die dielektrischen Eigenschaften dieses Systems, wobei eine extrem hohe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon \approx 10^5$) nachgewiesen wurde, die sich zudem in einem breiten Temperatur- und Frequenzbereich als annähernd konstant erwies. Die Ursache für dieses Phänomen der „kolossalen“¹ dielektrischen Konstante wird nach wie vor kontrovers diskutiert, was sich auch in der Zahl der Veröffentlichungen über $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in Fachzeitschriften ausdrückt². Auf der einen Seite konnte ein intrinsischer Mechanismus als Ursache der kolossalen dielektrischen Konstante relativ schnell ausgeschlossen werden [1, 30, 31, 67, 119, 120, 163, 168]. Andererseits existieren für einen extrinsischen Mechanismus zwei Hauptmodelle: Ein Modell erklärt das kolossale ϵ' mit einer Kapazität, bezeichnet als „*Internal Barrier Layer Capacitance*“ (IBLC) [163], welche auf inneren Grenzflächen basiert. Hierbei verursacht der Polarisationsseffekt, beispielsweise in Polykristallen an isolierenden Korngrenzen zwischen leitfähigen Körnern, eine nicht-intrinsische kolossale Dielektrizitätskonstante. Diese wird von einer starken Maxwell-Wagner Relaxation³ begleitet. Im zweiten Modell bildet sich diese Grenzflächenpolarisation allerdings an der Oberfläche der Probe aus, z. B. in Form einer Schottkydiode, welche durch den Metall-Halbleiter-Kontakt generiert wird. Dieses Modell wird in Anlehnung an das IBLC-Modell als „*Surface Barrier Layer Capacitance*“ (SBLC) [92, 119] bezeichnet.

Ziel dieser Arbeit ist es, zunächst umfassend die Mechanismen zur Erzeugung kolossaler dielektrischer Konstanten darzustellen und anschließend mit dem Fokus auf das $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -System vor allem die dielektrischen Eigenschaften in dem für die Anwendung interessanten Frequenzbereich von 1 Hz bis 3 GHz zu analysieren. Neben polykristallinen Proben wird auch ein $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall untersucht, um die Ursache der kolossalen dielektrischen Konstante einem der beiden extrinsischen Modelle gezielt zuordnen zu können. Da auch die intrinsischen Eigenschaften von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, wie z. B. eine ungewöhnliche ferroelektrische Instabilität, von hohem wissenschaftlichem Interesse sind, führten wir (Kant *et al.* [81]) eine komplette optische Charakterisierung durch.

Motiviert durch die Erkenntnisse auf dem Gebiet der Multiferroika⁴, wird gezielt nach möglichen magnetoelektrischen Kopplungen in diesem System gesucht. Hierfür dotieren wir (Krohns *et al.* [91]) Proben mit Nickel, Mangan und Eisen und untersuchten diese hinsichtlich ihrer strukturellen, magnetischen und dielektrischen Eigenschaften. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass bereits durch relativ geringe Dotierung die Leitfähigkeit von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{B}_x\text{O}_{12}$ ($\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}$) um mehrere Größenordnungen reduziert werden kann. Der Einfluss einer solchen Dotierung wird im Verlauf dieser Arbeit detailliert diskutiert.

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ rückte bereits im Jahr 2000 aufgrund der Pionierarbeit von Subramanian *et al.* [167] in den Fokus der Forschungsbemühungen, da das System unter verschiedenen isostruktu-

¹Für Werte von $\epsilon > 10^3$ wurde der Begriff „kolossale“ Dielektrizitätskonstante eingeführt [119].

²380 Artikel seit 2000 (ISI Web of Knowledge, Stand November 2009).

³Mit einer Maxwell-Wagner Relaxation lässt sich ein Polarisationsmechanismus zweier unterschiedlicher Phasen, z. B. eine isolierende Grenzschicht in einer leitfähigeren Umgebung beschreiben.

⁴Dies sind Materialien, die mindestens zwei ferroische Ordnungen (z. B. ferromagnetisch und -elektrisch) aufweisen.

rellen Verbindungen die höchste Dielektrizitätskonstante aufwies. Daher wird auf folgende Fragestellungen im Rahmen dieser Arbeit eingegangen: Treten in isostrukturellen $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Verbindungen mit Seltenerd-Ionen auf dem A-Platz auch kolossale dielektrische Konstanten auf? Wird der Magnetismus, auch im Hinblick auf magnetoelektrische Kopplung, durch die Seltenerd-Ionen beeinflusst? Zur Beantwortung dieser Fragestellung werden die strukturellen, magnetischen und dielektrischen Eigenschaften von $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Keramiken analysiert und die Ergebnisse erörtert.

Eine mögliche Verwendung dieser $CaCu_3Ti_4O_{12}$ -basierten Verbindungen in integrierten Schaltungen setzt die Synthese von dünnen Filmen aus dieser Substanz voraus. In enger Kooperation mit der Industrie und weiteren Forschungseinrichtungen auf Basis eines europäischen Projektes⁵ wurden dünne $CaCu_3Ti_4O_{12}$ -Filme synthetisiert und anschließend im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit dielektrischer Spektroskopie analysiert. Ist nun ein Prototyp eines integrierten Schaltkreises mit $CaCu_3Ti_4O_{12}$ als Dielektrikum realisierbar? Diesem Aspekt, der eine Verbindung von Grundlagenforschung zur technischen Anwendung aufzeigt, wird im Verlauf der Arbeit nachgegangen.

Die detaillierte Charakterisierung des $CaCu_3Ti_4O_{12}$ -Systems zeigt, dass gerade im für die Kommunikationselektronik relevanten Gigahertz-Bereich bei Raumtemperatur keine kolossalen dielektrischen Konstanten beobachtet werden. Auf der Suche nach einem Material, welches diese wichtige Anforderung aber erfüllt, wurde $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$ entdeckt (Krohns *et al.* [94]). Dieses vielversprechende $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ -System rückte zunächst in den 1990er aufgrund von Ladungsordnungseffekten [24, 149] in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Allerdings wiesen Park *et al.* [138] im Jahr 2005 auch in $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ kolossale dielektrische Konstanten nach, welche im Gegensatz zu $CaCu_3Ti_4O_{12}$ auf einer intrinsischen Grenzfläche, hervorgerufen durch die Ladungsordnung, basieren könnten. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass ein $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$ -Einkristall bei Raumtemperatur eine kolossale dielektrische Konstante ($\epsilon' > 10^4$) bis weit in den GHz-Bereich aufweist. Verschiedene Mechanismen, unter anderem Ladungsordnung, werden als Ursachen hierfür diskutiert. Aufgrund der Relevanz dieser dielektrischen Eigenschaften wurde ein entsprechendes Patent mit $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ als Dielektrikum in einer integrierten Schaltung angemeldet [96].

⁵Specific Targeted Research Program: NUOTO, NMP3-CT-2006-032644.

2 Theorie

In diesem Kapitel wird eine Zusammenfassung wichtiger Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie sowie des Magnetismus gegeben. Weiterhin werden phänomenologisch einige Modelle, beispielsweise für die Leitfähigkeit, vorgestellt. Diese Modelle und die Grundlagen können auch den folgenden Werken entnommen werden [19, 56, 78, 87, 124].

2.1 Grundlagen der Dielektrik

2.1.1 Dielektrika in elektrischen Feldern

Die Maxwellgleichungen beschreiben unter anderem die Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischen Feldern. Ein ideales Dielektrikum besitzt keine freien Ladungen und ist demnach ein Isolator.¹ In dieses idealisierte System kann ein von außen angelegtes Feld eindringen. Die Reaktion auf lokale elektrische Felder durch elektrische Momente in der Probe bestimmen die dielektrischen Eigenschaften dieses Festkörpers. Folgender Zusammenhang besteht zwischen der dielektrischen Polarisierung P und dem makroskopischen elektrischen Feld E . Aus der Maxwellgleichung

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.1)$$

ergibt sich mit der Ladungsdichte ρ der Zusammenhang zwischen dem angelegten elektrischen Feld \vec{E} und der dielektrischen Verschiebung \vec{D} :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.2)$$

Hierbei ist $\epsilon_0 = 8,8542 \frac{\text{pF}}{\text{m}}$ die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Die Polarisierung \vec{P} ist definiert als das mittlere Dipolmoment pro Volumen und setzt sich aus einem feldunabhängigen und einem durch ein externes Feld erzeugten Anteil zusammen:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}(\vec{E}) = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \hat{\chi} \vec{E} \quad (2.3)$$

Über die dielektrische Suszeptibilität $\hat{\chi}$ sind die makroskopischen Größen von Polarisierung und Feld miteinander verknüpft. Diese Suszeptibilität ist im Allgemeinen ein nichtlinearer Tensor der zweiten Stufe. Werden dagegen nur isotrope Materialien oder Messungen an Materialien entlang einer kristallographischen Achse betrachtet, so vereinfacht sich dieser Tensor zu einem Skalar.

¹Allerdings sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme reale Dielektrika, d. h. sie weisen eine gewisse Leitfähigkeit auf.

Damit ergibt sich mit Gleichung (2.2) im Fall $P_0 = 0$ folgende Proportionalität zwischen der dielektrischen Verschiebung D und dem angelegten elektrischen Feld:

$$D = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 \epsilon E \quad (2.4)$$

Die Suszeptibilität hängt mit der *Dielektrizitätskonstante* ϵ über $\chi = \epsilon - 1$ zusammen.² Durch diese Dielektrizitätskonstante wird das Antwortverhalten eines Dielektrikums auf ein externes Feld beschrieben. Sie ist demnach auch sensitiv für die zugrunde liegenden kollektiven mikroskopischen Prozesse der makroskopischen Polarisation.

2.1.2 Polarisationsmechanismen

Polarisationen, welche auf unterschiedlichen Mechanismen beruhen, bestimmen maßgeblich das Antwortverhalten eines Dielektrikums. In den Standardwerken (z. B. Kittel [87]) werden vor allem drei Polarisationsmechanismen (elektronische, ionische und Orientierungspolarisation) diskutiert. Dieses Repertoire wird hier um einen weiteren Mechanismus erweitert: die Grenzflächenpolarisation. Somit folgt für die (frequenzabhängige) Gesamtpolarisation P :

$$P = P_{\text{elektronisch}} + P_{\text{ionisch}} + P_{\text{Orientierung}} + P_{\text{Grenzfläche}} \quad (2.5)$$

In Abbildung 2.1 sind die einzelnen Beiträge dieser Polarisationsmechanismen zu der Dielektrizitätskonstante (die Ordinate wird in Abschnitt 2.1.3 genauer erläutert) in deren typischen Frequenzbereichen schematisch dargestellt³. Die Polarisationen lassen sich in Relaxationen und Resonanzen einteilen. Zunächst werden die einzelnen Mechanismen betrachtet:

Elektronische Polarisation: Ein angelegtes Feld beeinflusst die Elektronenorbitale dahingehend, dass diese gegenüber dem Atomkern verschoben oder deformiert sind. Im Allgemeinen tritt eine Resonanz dieser *elektronischen Polarisation* bei sehr hohen Frequenzen ($\nu > 10^{16}$) auf. Diese Form der Polarisation existiert in allen Dielektrika, weist keine signifikante Temperaturabhängigkeit auf und nimmt zu, je größer die Atome sind.

Ionische Polarisation: Bei der *ionischen Polarisation* verschieben sich positive und negative Ionen bei einem angelegten Feld gegeneinander. Typischerweise ist die Frequenz für diesen Mechanismus $\nu \leq 10^{13}$.

Orientierungspolarisation: Unter *Orientierungspolarisation* ist die Ausrichtung permanenter Dipole (z. B. dipolare Moleküle oder Ionen in einem Doppelmuldenpotential) in lokalen Feldern

²Die Bezeichnung „Konstante“ ist im eigentlichen Sinne unzutreffend, da die Dielektrizitätskonstante von vielen Faktoren, wie beispielsweise der Frequenz der Anregung, abhängt und somit nicht „konstant“ ist.

³Über das lokale Feld beeinflussen sich die einzelnen Beiträge, so dass eine additive Superposition dieser Beiträge eigentlich nicht korrekt ist. Jedoch dominiert ein Beitrag in dem zugehörigen Frequenzbereich so stark, dass in erster Näherung diese Superposition dennoch gültig ist.

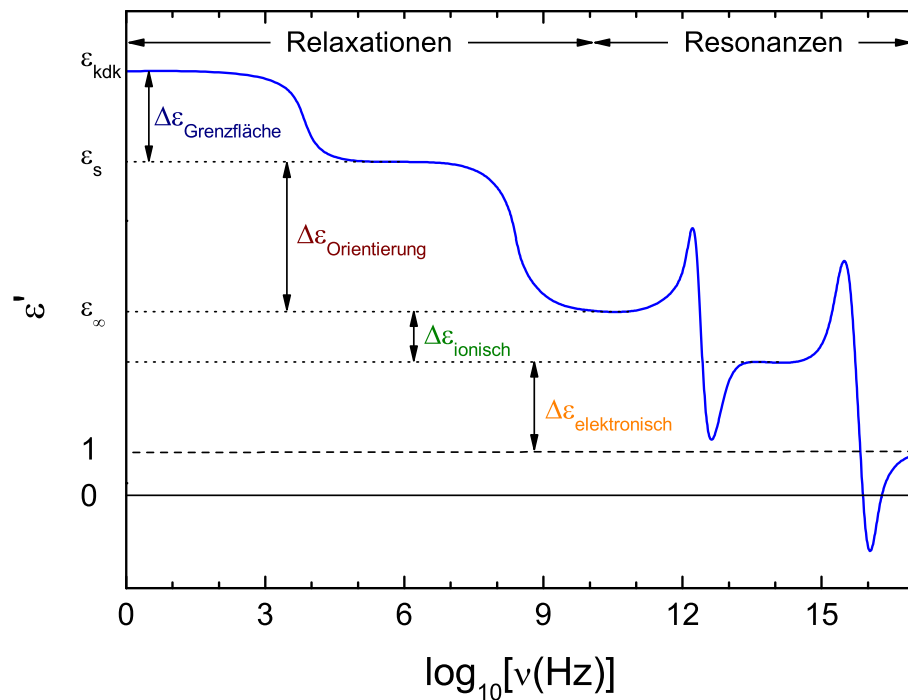


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Polarisationsmechanismen und deren Beiträge zur Dielektrizitätskonstante ϵ' in den hierfür typischen Frequenzbereichen.

zu verstehen. Die Dipolmomente weisen eine statistische Verteilung ihrer Ausrichtungen bei „normalen“ Temperaturen auf. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wird eine Vorzugsrichtung generiert, wobei allerdings die thermische Bewegung der Moleküle diese Ausrichtung stört. Diese Polarisation ist demnach auch stark von der Temperatur abhängig.

Grenzflächenpolarisation: In Dielektrika, welche inhomogene Ladungsverteilung aufweisen, besteht die Möglichkeit der *Grenzflächenpolarisation*. Diese kann z. B. an Korngrenzen zwischen leitfähigen Körnern und isolierenden Korngrenzen, Domänengrenzen oder auch durch Ausbildung einer Verarmungszone an der Probenoberfläche entstehen. Letzteres ist beispielsweise bei einer Schottkydiode, welche durch Kontakt von Metall und Halbleiter formiert werden kann, möglich. Die Grenzflächenpolarisation kann mit dem Maxwell-Wagner Modell (siehe Abschnitt 2.1.4) beschrieben werden und wird daher auch Maxwell-Wagner Relaxation genannt. Im Normalfall tritt dieser Polarisationsmechanismus bei Frequenzen unterhalb von einem Gigahertz auf.

Die ionische und elektronische Polarisation werden als *Verschiebungspolarisationen* zusammengefasst. Wie schon erwähnt, liegt die Dynamik solcher induzierter Dipolmomente im Bereich optischer Frequenzen (siehe Abbildung 2.1). Bei sehr hohen Frequenzen ($\nu \rightarrow \infty$) verhält sich das Dielektrikum wie Vakuum, d. h. $\epsilon' \approx 1$. In der Nähe der Resonanzen der ionischen und elektronischen Polarisationen können die induzierten Dipolmomente unterhalb der jeweiligen Resonanzstelle (d. h. die Frequenz ist kleiner als die der Resonanz) der Anregung in Phase, jenseits des Pols

dagegen nur gegenphasig folgen. Für ausreichend langsame Anregungen des jeweils betrachteten Prozess ergibt sich eine quasistatische Antwort. Ergänzend zu der elektronischen Polarisation muss erwähnt werden, dass elektromagnetische Wellen sich dann im Medium ausbreiten, wenn ϵ reell und positiv ist. Ist ϵ dagegen negativ, was z. B. bei Metallen der Fall ist, wird die einfallende Welle total reflektiert.

Im Gegensatz zur Verschiebungspolarisation wird die Orientierungspolarisation nicht durch die Verschiebung von Ladung aus der Gleichgewichtslage erzeugt, sondern durch Ausrichtung permanenter Dipole. Während bei der Verschiebungspolarisation ein resonantes Verhalten vorliegt, zeigt die Orientierungspolarisation einen Relaxationsmechanismus, d. h. die Ausrichtung der Dipole ist mit einer gewissen Trägheit (z. B. die Überwindung der Energiebarriere von Ionen in einem Doppelmuldenpotential) und hoher Dämpfung verbunden und kann somit dem angelegten Feld ab einer gewissen Frequenz nicht instantan folgen. Anschaulich bedeutet dies, dass unterhalb einer gewissen Frequenz die Ausrichtung der Dipole der Anregung folgen kann. Dagegen ist eine kooperative Ausrichtung oberhalb dieser gewissen Frequenz nicht mehr möglich (mehr Details im Abschnitt 2.1.3), was auch zu einer Änderung der dielektrischen Stärke um $\Delta\epsilon$ führt. Zudem ist aufgrund der erwähnten thermischen Bewegung der Dipole, welches die Überwindung der Energiebarriere beeinflusst, eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau(T)$ zu erwarten.

Viele Materialien zeigen Grenzflächenpolarisationen. Diese beruhen auf Relaxationsprozessen, welche wie auch die Orientierungspolarisation, temperaturabhängig sind. Auf den Ursprung solcher Mechanismen wird in dieser Arbeit am $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - und $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -System detailliert eingegangen, d. h. die Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften unterhalb von 10 Gigahertz stehen im Fokus. Allerdings ist für ein besseres Verständnis der Gitterdynamik dieser Systeme auch eine detaillierte Analyse der ionischen Phononenmoden wichtig und somit sind die Ergebnisse der optische Spektroskopie ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit.

2.1.3 Dielektrische Relaxation

In diesem Abschnitt wird die als *dielektrische Relaxation* bezeichnete Antwort eines dipolaren Systems auf ein zeitlich sich veränderndes elektrisches Feld betrachtet. Hierbei kann es sich um Systeme handeln, welche permanente Dipole besitzen, wie z. B. Wasser oder Glycerin, oder aber freie Ladungsträger haben, die zwischen zwei oder mehreren Potentialminima hin und her hüpfen. Häufig wird ein Dipol in einem Festkörper vereinfacht durch ein Teilchen in einem Doppel- oder Mehrfachmuldenpotential simuliert.

Debye'sche Antworttheorie

Zunächst soll ein isolierter Dipol bei $T = 0$ K betrachtet werden. Dieser würde sich schon bei beliebig kleinen äußeren Feldern vollständig ausrichten; eine Rückstellkraft im eigentlichen Sinne ist nicht zugegen. Erst durch thermische Bewegung (wirkt der Ausrichtung auch eines isolierten Dipols entgegen) und/oder Wechselwirkungen mit benachbarten Dipolen wird die statische

Suszeptibilität und somit auch die dielektrische Konstante begrenzt. Mit Hilfe des Modells eines harmonisch getriebenen linearen Oszillators lassen sich stark gedämpfte, „weiche“ Resonanzphänomene (\rightarrow kleines ω_0) beschreiben:

$$\frac{1}{\omega_0^2} \ddot{x} + \frac{\gamma}{\omega_0^2} \dot{x} + x = f_0 \exp(i\omega t) \Rightarrow x(t) = \frac{f_0 \omega_0^2 \cdot \exp(i\omega t)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \quad (2.6)$$

Hierbei ist:

- x die Auslenkung des Systems,
- ω_0 die Eigenfrequenz des gedämpften Oszillators,
- γ die Dämpfungskonstante,
- ω die Frequenz der harmonisch anregenden Kraft und
- f_0 die Amplitude der harmonisch anregenden Kraft.

Da starke Dämpfung im Falle der Orientierungspolarisation die Antwort des Systems dominiert (d. h. $\gamma \gg \omega_0$), wird \ddot{x} vernachlässigbar. Das System kriecht somit auf die Gleichgewichtslage zu. Dieser Wert der Gleichgewichtslage ist die statische Auslenkung $x_s = f_0 \exp(i\omega t)$, unter der das System bei sehr langsamer Anregung ($\omega \ll \omega_0$) instantan der anregenden Kraft folgt. Wird zusätzlich noch die Relaxationszeit $\tau = \frac{\gamma}{\omega_0^2}$ eingeführt, vereinfacht sich Gleichung (2.6) zu:

$$\tau \dot{x} = x_s - x \quad (2.7)$$

Die Antwort dieses Systems auf einen Stufenpuls ergibt die Stufenantwort $\Psi(t)$. Für die statische Auslenkung gilt:

$$x_s = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \rightsquigarrow x(t) = x_s \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \text{ für } t > 0 \quad (2.8)$$

Betrachtet man nun die Pulsantwortfunktion, welche der zeitlichen Ableitung der Stufenantwortfunktion mit

$$\psi(t) = -\frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} \quad (2.9)$$

entspricht, lässt sich die Antwort des Systems auf eine allgemeine Anregung als Faltungsintegral berechnen. Diese Debye'sche Antworttheorie kann nun auf die Polarisation angewendet werden und resultiert in einer Debye-Relaxation.

Debye-Relaxation

Wie bereits erwähnt, setzt sich die Polarisation der linearen Antwort auf ein harmonisches elektrisches Wechselfeld unter anderem aus der Verschiebungspolarisation und der Orientierungspolarisation zusammen. Bei der Anregungsfrequenz für die Orientierungsprozesse können „schnelle“ (ionische und elektronische) Prozesse dem Feld quasi instantan folgen und sind als P_∞ -Anteil im

der Polarisationsterm P_{dip} berücksichtigt. Für den zeitabhängigen dipolaren Relaxationsanteil ergibt sich mit der Debye'schen Antworttheorie:

$$P_{\text{dip}}(t) = P(t) - P_{\infty} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} P_s - P_{\infty} = \Delta P \quad (2.10)$$

Diese Gleichung gibt das zeitabhängige Verhalten der Polarisation bei plötzlich angelegtem Feld wieder. Die Größe $P(t)$ beschreibt die momentane Gesamtpolarisation, welche die statische Polarisation P_s anstrebt. Aus Gleichung (2.7) ergibt sich hiermit die nach Debye [38] benannte Gleichung:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot [P_s - P(t)] \quad (2.11)$$

Die Lösung dieses Terms (nach Gleichung (2.8)) ist:

$$P(t) = P_s - (P_s - P_{\infty}) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.12)$$

Eine solche *Debye-Relaxation* lässt sich durch eine normierte Stufenantwortfunktion beschreiben:

$$\Psi_{\text{Orientierung}}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.13)$$

Mit Gleichung (2.9) bzw. aus Gleichung (2.12) lassen sich mittels Laplace- oder Fouriertransformation die Betrachtungen von der Zeit- in die Frequenzdomäne überführen und umgekehrt. Hieraus ergeben sich die Debye-Gleichungen [37] für dielektrische Systeme⁴:

$$\varepsilon^*(\omega) \equiv \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (2.14)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.15)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cdot \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.16)$$

Hierbei ist $\varepsilon^*(\omega)$ die *komplexe Dielektrizitätskonstante*, welche auch *komplexe Permittivität* genannt wird. Die restlichen in den Gleichungen vorkommenden Größen sind reell. Die komplexe Permittivität setzt sich aus den folgenden Größen zusammen: ε_s ist die statische Dielektrizitätskonstante, welche die Antwort auf ein statisches elektrisches Feld darstellt. ε' entspricht dem Real- und ε'' dem Imaginärteil der Permittivität. Diese Größen sind proportional zur reversibel im System gespeicherten bzw. dissipierten Energie. ω ist die Kreisfrequenz⁵, ε_{∞} der Beitrag der elektronischen Polarisation mit $\Delta\varepsilon_{\text{ionisch}}$ ⁶ und τ die Relaxationszeit.

Da ε'' proportional zur Energiedissipation ist, wird diese Größe häufig als *dielektrischer Verlust* bezeichnet. Für die technische Anwendung von Materialien ist auch besonders das Verhältnis von

⁴Entsprechendes gilt mit $\chi' = \varepsilon' - 1$ und $\chi'' = \varepsilon''$ auch für die dielektrische Suszeptibilität.

⁵Bisher wurde, bis auf Abbildung 2.1, die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ verwendet. Dies ist gängig für physikalische Formeln. Im Folgenden wird allerdings häufig auch die Permittivität $\varepsilon(\nu)$ in Abhängigkeit der Frequenz ν angegeben.

⁶Ob die ionische Polarisation in ε_{∞} berücksichtigt wird, hängt von dem betrachteten Frequenzbereich ab. Bei Frequenzen kleiner als die der Phononenmoden muss zusätzlich der Einfluss der ionischen Beiträge zur „unendlichen“ Dielektrizitätskonstante beachtet werden.

dissipierter zu der im Oszillator gespeicherten Energie interessant und als Verlustfaktor folgendermaßen definiert:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.17)$$

In Abbildung 2.2 ist der Verlauf der komplexen Permittivität dreidimensional gezeigt. Die Projektion auf die untere (blaue) und rechte (rote) Ebene stellt den frequenzabhängigen Verlauf des Real- ($\epsilon'(\omega)$) und Imaginärteils ($\epsilon''(\omega)$) dar. In der linken (grünen) Ebene ist eine sogenannte *Cole-Cole*-Darstellung gezeigt, welche es vor allem in älteren Publikationen ermöglichte, graphisch die Permittivität auszuwerten. Denn in dieser Auftragung wird für eine Debye-Relaxation ein Halbkreis angenommen, der über den Radius $r = \Delta\epsilon/2$, mit der dielektrischen Stärke $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ verknüpft ist. Die dielektrische Stärke ist zudem die Höhe der Stufe mit dem Wendepunkt bei $\omega\tau = 1$ in der Auftragung von $\epsilon'(\omega)$. An dem Wendepunkt ist der dielektrische Verlust am größten und weist ein Maximum in ϵ'' auf. Die Halbwertsbreite dieses Maximums beträgt 1,14 Frequenzdekaden.

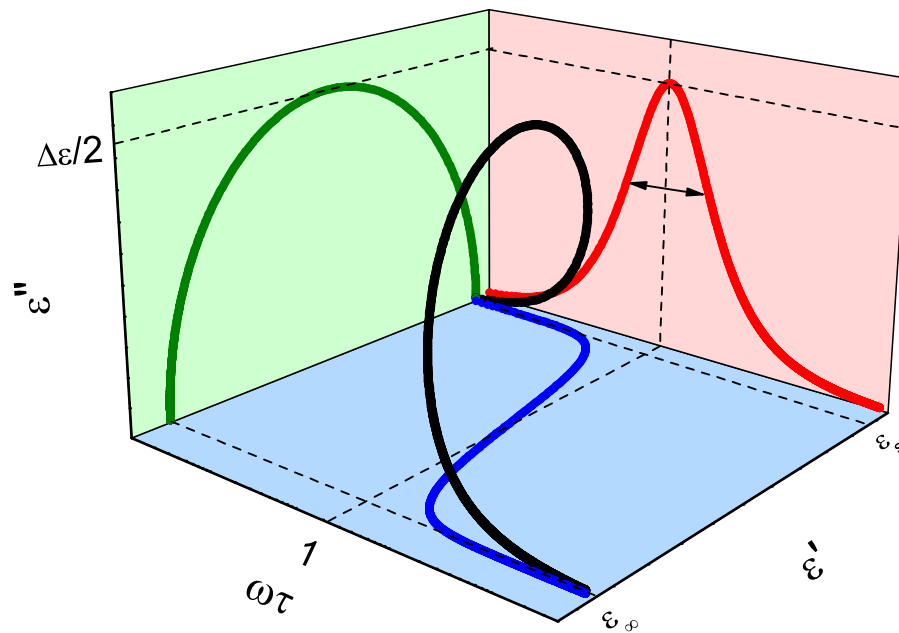


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Real- und Imaginärteils der komplexen Dielektrizitätskonstante einer Debye-Relaxation. $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ mit der statischen ϵ_s und unendlichen ϵ_∞ Dielektrizitätskonstante ist ein Maß für die Relaxationsstärke.

Anschaulich interpretiert bedeutet dies für ein System, welches eine Debye-Relaxation zeigt, dass Dipole bei sehr kleiner Frequenz zwischen den Potentialminima hin und her hüpfen können und somit eine Polarisierung ermöglichen; dagegen ist bei sehr hohen Frequenzen kein Hüpfprozess zwischen den Minima mehr möglich. Für diese beiden Fälle verschwindet jeweils der Verlust. Ist hingegen die Anregungsfrequenz gleich der Relaxationsrate der Dipole, ergibt sich ein Maximum.

Bei der Beschreibung der Auswertung der Reflektivität (siehe Abschnitt 4.1.2) wird noch auf einen weiteren Aspekt eingegangen. Durch die *Kramers-Kronig*-Relation sind Real- und Ima-

ginärteil von $\varepsilon^*(\omega)$ miteinander verknüpft. Für die Berechnung der jeweils korrespondierenden Größe aus dem Real- oder Imaginärteil, ist das dielektrische Verhalten über den gesamten Frequenzbereich ($0 < \nu < \infty$) notwendig⁷. Die Gleichung (4.22) in Abschnitt 4.1.2 zeigt eine solche Kramers-Kronig-Relation am Beispiel der Reflektivität.

Die hier beschriebene Debye-Relaxation ist ein Modell für Dipole. Diese Dipole relaxieren unabhängig voneinander mit der identischen Relaxationszeit τ . Für die meisten Systeme trifft dies allerdings nicht zu, so dass die Relaxationsspektren verbreitert und/oder asymmetrisch werden. Ein Ansatz zur Beschreibung realer Relaxationen ist die Einführung eines Breitenparameters α ⁸ und eines Asymmetrieparameters β in Gleichung (2.14):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left(1 + (i\omega\tau)^{(1-\alpha)}\right)^\beta} \quad (2.18)$$

Sind $\alpha = 0$ und $\beta = 1$ ergibt sich wiederum ein ungestörtes Debye-Verhalten. Drei Konzepte beschreiben die Abweichungen von diesem Debye-Verhalten:

1. *Havriliak-Negami* [62, 63]: Dies ist der allgemeinste Fall mit $0 \leq \alpha < 1$ und $1 \geq \beta > 0$ bei dem sowohl eine Verbreiterung als auch eine Asymmetrie in den logarithmisch dargestellten Relaxationsspektren berücksichtigt wird.
2. *Cole-Cole* [33]: Mit $0 \leq \alpha < 1$ und $\beta = 1$ wird nur eine Verbreiterung mit steigendem α erfasst.
3. *Cole-Davidson* [36]: In diesem Konzept wird nur die Asymmetrie berücksichtigt, da $\alpha = 0$ und $1 \geq \beta > 0$ sind.

Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

Die Dynamik eines Systems, vor allem der Orientierungsprozess, ist natürlich auch von der Temperatur abhängig. Eine charakteristische Größe für diese Dynamik ist die bereits angesprochene Relaxationszeit τ . Am Beispiel der dipolaren Relaxation wird die Temperaturabhängigkeit von τ diskutiert.

Das oben erwähnte Doppel- bzw. Mehrfachmuldenpotential, spiegelt die Umgebung eines Dipols wider, welcher zwei (oder mehrere) bevorzugte Orientierungen aufweist. Diese diskreten Orientierungen sind durch eine gewisse Energiebarriere E_B separiert. Ein Dipol relaxiert, indem er zwischen diesen Zuständen hin und her springt. Aus der Statistik dieser Sprünge über die Barriere und der unterschiedlichen Besetzung der einzelnen Zustände ergibt sich der makroskopische Relaxationsprozess. Im einfachen Fall von nicht-wechselwirkenden Dipolen oder einer Ladung

⁷Für die praktische Anwendung bedeutet dies, dass für die Integrationsgrenzen Annahmen getroffen werden müssen.

⁸Für die Darstellung der Verbreiterung gibt es nach Jonscher [78] zwei Konventionen. Hier wurde die Verbreiterung mit $1 - \alpha$ erfasst, da dies die Modifikation der Debye-Relaxation durch Havriliak und Negami ist. Allerdings ist es auch nicht unüblich, die Verbreiterung direkt mit α anzugeben.

in einem Doppelmuldenpotential mit der Energiebarriere E_B , folgt für die Relaxationszeit τ ein thermisch aktiviertes Verhalten gemäß dem *Arrhenius-Gesetz* [6]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

Für sehr große Temperaturen nähert sich die Relaxationszeit τ der Anklopfzeit τ_0 an. Die Größenordnung von τ_0 liegt im Bereich reziproker ionischer Eigenfrequenzen. Diese Größe kann auch anschaulich als Zeitabstand zwischen je zwei Versuchen der Dipole, die Energiebarriere zu überwinden, interpretiert werden.

2.1.4 Maxwell-Wagner Polarisation

Die bereits angesprochene Grenzflächenpolarisation wird durch die Separation von Ladung bzw. von einem heterogenen Gemisch hervorgerufen und kann mit der sogenannte *Maxwell-Wagner Polarisation* beschrieben werden. Diese Ladungsinhomogenitäten können an inneren dielektrischen Grenzflächen auf einer mesoskopischen Skala auftreten. Auf einer makroskopischen Skala kann dies durch Elektrodenpolarisation, die beispielsweise bei der Ausbildung einer Verarmungszone einer Schottkydiode entsteht, erzeugt werden. In diesen Fällen gibt es einen grenzflächenbasierten zusätzlichen Beitrag zur Gesamtpolarisation, dessen dielektrische Antwort auf ein angelegtes Feld das Spektrum in einem bestimmten Frequenzbereich dominieren kann.

Zunächst wird die Maxwell-Wagner Polarisation für ein heterogenes Gemisch beschrieben. Dieser Ansatz basiert auf dem Prinzip eines effektiven Mediums mit der Leitfähigkeit σ_{eff} . Von diesem gleichmäßigem Medium wird ein Teil herausgenommen und durch die gleiche Menge eines heterogenen Systems, bestehend aus den Phasen 1 und 2 mit den Leitfähigkeiten σ_1 und σ_2 , ersetzt. Unter der Bedingung, dass sich durch diesen Vorgang der Stromfluss im effektiven Medium nicht verändert, lässt sich ein Ausdruck für σ_{total} in Abhängigkeit von σ_1 und σ_2 finden. Maxwell [125] berechnete als erster dieses Modell exakt mit einer Verteilung von Kugeln der Phase 2 (Volumenanteil x_2) in einer kontinuierlichen Matrix der Phase 1, welches wiederum in einem effektiven Medium eingebettet ist. Wagner [183] erweiterte es von der dc⁹- auf die komplexe Leitfähigkeit, welche auch proportional zur komplexen Permittivität ist:

$$\sigma_{\text{total}}^* = \sigma_1^* \left(\frac{2\sigma_1^* + \sigma_2^* - 2x_2(\sigma_1^* - \sigma_2^*)}{2\sigma_1^* + \sigma_2^* + x_2(\sigma_1^* - \sigma_2^*)} \right) \quad (2.20)$$

Es ist nachgewiesen, dass für die Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften heterogener Systeme dieses Maxwell-Wagner Modell sehr flexibel ist. Allerdings ist eine direkte Analyse von Messdaten verschiedener Systeme mit dieser Formel nicht ohne weiteres möglich, da eine kugelförmige Suspension der zweiten Phase vorliegen muss. Um ein allgemeineres Modell zu erhalten, wurde dieses durch Sillars [162] um ellipsoide Körper für die Phasen erweitert. Mit dieser Erweiterung lassen sich inhomogene Materialien, wie z. B. Suspensionen, kolloidale Lösungen, biologische Stoffe oder phasenseparierte Polymere, beschreiben. In der Festkörperphysik kann ein Stoff

⁹Gleichstrom: *direct current*.

auch innere Ladungsinhomogenitäten, wie zwischen leitfähigen Körnern und isolierenden Korngrenzen, aufweisen. Gerade bei diesem Effekt, basierend auf dem Gefüge eines Festkörpers, kann die modifizierte Maxwell-Wagner Polarisierung auch angewendet werden.

Für die Beschreibung der Grenzflächenpolarisation mit einem Ersatzschaltbild wird ein Schichtmodell herangezogen. Dies wurde von Maxwell [126] für eine Zweiphasen-Mischung mit seriell angeordneten Schichten berechnet (siehe Abbildung 2.3 (a)). Mit den Volumenanteilen x_1 und x_2 der Phasen einer linearen Mischung folgt für die komplexe Leitfähigkeit:

$$\frac{1}{\sigma_{\text{total}}^*} = \frac{x_1}{\sigma_1^*} + \frac{x_2}{\sigma_2^*} \quad (2.21)$$

Die Grenzflächen des Gefüges eines Festkörpers können vereinfacht als ein System mit abwechselnd isolierenden und leitfähigen Schichten, wobei der Volumenanteil der leitfähigen wesentlich größer ist als die der isolierenden Schichten, angesehen werden. Zusätzlich ist es möglich dieses Schichtsystem in drei Dimensionen zu betrachten. Dieses resultiert in einem Mauer-ähnlichen („*Brick Layer Model*“ (BLM) [124, 178, 179]) Konstrukt, welches schematisch in Abbildung 2.3 (b) gezeigt ist. In diesem BLM-Modell und mit der Annahme von Maxwell [126] können die dielektrischen Eigenschaften mit sogenannten Ersatzschaltkreisen simuliert werden. Auf diese Ersatzschaltbilder wird in Abschnitt 2.1.6 detaillierter eingegangen. Es können somit prinzipiell die makroskopischen dielektrischen Eigenschaften eines Festkörpers mit jeglicher Art von internen Grenzflächen, die unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen, wie z. B. Domängrenzen, Zwillingsgrenzen oder Korngrenzen, durch ein Modell simuliert werden. Die Kapazität, welche auf diesen internen Grenzflächen basiert, wird „*Internal Barrier Layer Capacitance*“ (IBLC) genannt.

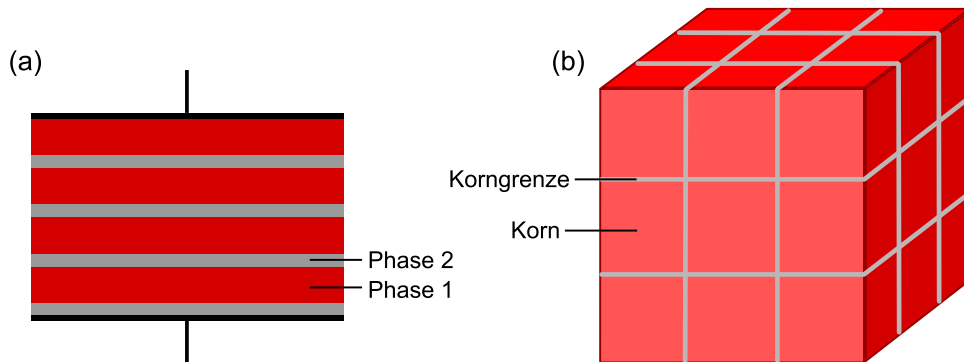


Abbildung 2.3: (a) Serielle Schichtanordnung zweier Phasen nach Maxwell [126]. (b) „*Brick Layer Model*“ mit zwei Phasen [124], welche z. B. Körner und Korngrenzen repräsentieren können.

Streng genommen ist die Maxwell-Wagner Polarisierung nicht für die Beschreibung von Polarisierungen an der Oberfläche von Proben gedacht, d. h. die Elektrodenpolarisation ist von diesem Modell ausgenommen. Bevor sich dieser Thematik zugewandt wird, steht kurz der Mechanismus einer Elektrodenpolarisation im Fokus.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte dielektrische Spektroskopie im Frequenzbereich unterhalb von einigen Gigahertz benötigt einen Kondensator mit dem Material als Dielektrikum.

Hierfür werden Metallkontakte auf die zu messende Probe aufgebracht. Die verschiedenen Arten dieser Kontaktierung sind im experimentellen Teil in Abschnitt 4.5 genauer erläutert. Sind die untersuchten Proben, wie es bei $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ und $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ der Fall ist, nicht zu stark dotierte Halbleiter, so ist in der Regel der Kontakt zwischen Metall und Halbleiter nicht ohmscher Natur. Dies bedeutet, es bildet sich an der Grenzschicht aufgrund einer Bandverbiegung eine Verarmungszone aus. Entweder gehen freie Ladungsträger (n-dotierter Halbleiter) in das Metall über oder positive Löcher (p-dotierter Halbleiter) werden mit Elektronen aus dem Metall gefüllt. Dies ist das Prinzip der *Schottky-Diode*, welche je nach Breite und Höhe der Potentialbarriere mehr oder weniger stark ausgeprägt ist. Nicht nur die Ausbildung einer Schottky-Diode führt an der Oberfläche der Probe zu einer isolierenden Schicht, sondern beispielsweise auch Abweichungen von der idealen Stöchiometrie der Probe. Bei der Präparation, gerade bei Oxiden, entsteht häufig bei Reaktion an Luft (z. B. während des Sinterns) ein Sauerstoffgradient. Wenn die Leitfähigkeit auf Sauerstofffehlstellen basiert, kann eine Schicht mit einer höheren Sauerstoffbesetzung im Vergleich zur restlichen Probe isolierend sein. Eine weitere Möglichkeit für eine isolierende Schicht ist die Metall-Isolator-Halbleiter Diode. Ähnlich zur Schottkydiode kommt es zu einer Bandverbiegung, wobei allerdings die resultierende Verarmungszone durch einen Isolator von dem Metall separiert ist. Somit können zwei unterschiedlich gut isolierende Schichten an der Probenoberfläche entstehen. Analog zur IBLC Notation wird die Kapazität, welche auf Verarmungszone an der Probenoberfläche basiert, auch „*Surface Barrier Layer Capacitance*“ (SBLC) genannt.

Eine Grenzflächenpolarisation als Maxwell-Wagner-Polarisation zu bezeichnen, ist auch in der Literatur üblich. Die dielektrischen Eigenschaften eines Systems, welches eine Maxwell-Wagner-Polarisation aufweist, kann durch Anpassen der Parameter eines geeigneten Ersatzschaltkreises simuliert werden.

2.1.5 Leitfähigkeitsbeiträge

In diesem Abschnitt wird auf die komplexe Leitfähigkeit σ^* , welche mit der komplexen Permittivität über

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega) \quad (2.22)$$

zusammenhängt, und die zugrunde liegenden Mechanismen eingegangen. Analog zu ϵ^* in Gleichung (2.14) ergibt sich für σ^* :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (2.23)$$

$$\sigma'(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega) \quad (2.24)$$

$$\sigma''(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon'(\omega) \quad (2.25)$$

Bei getrennter Betrachtung der Beiträge wird deutlich, dass reine dc-Leitfähigkeit nur im dielektrischen Verlust mit $\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma_{\text{dc}}}{\epsilon_0\omega}$, also dem Imaginärteil der komplexen Permittivität, eine Rolle spielt. Dagegen wirkt sich die ac-Leitfähigkeit¹⁰, welches sowohl zum Real- als auch zum Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit beiträgt, auch auf den Realteil (siehe Gleichung (2.22)) der

¹⁰Wechselstrom: *alternating current*.

komplexen Permittivität aus. Hierfür existieren in der Literatur verschiedene Modelle basierend auf unterschiedlichen Transportmechanismen.

Hüpfleitung

In Metallen und im Leitungsband von Halbleitern sind Elektronen durch die Ausbildung einer Bloch-Welle nahezu frei beweglich. Dies gilt allerdings nur, wenn eine perfekte Periodizität des Kristallgitters vorliegt. Unter diesen Voraussetzungen tritt eine Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit erst bei sehr hohen Frequenzen (oberhalb von Terahertz) auf. In den meisten realen Systemen liegt jedoch keine perfekte Periodizität vor, sondern das Kristallgitter ist durch Verunreinigungen jeglicher Art oder einen amorphen Zustand gestört. Dies führt dazu, dass die Wellenfunktion lokalisiert. Eine solche Lokalisierung in einem amorphen Festkörper bedeutet, dass die Amplitude an einem lokalen Punkt höher und nicht gleichmäßig über das System verteilt ist. Ab einer gewissen Unordnungsstärke tritt diese Lokalisierung auf, welche in einem dreidimensionalen System als *Anderson-Lokalisierung* [5] bezeichnet wird.

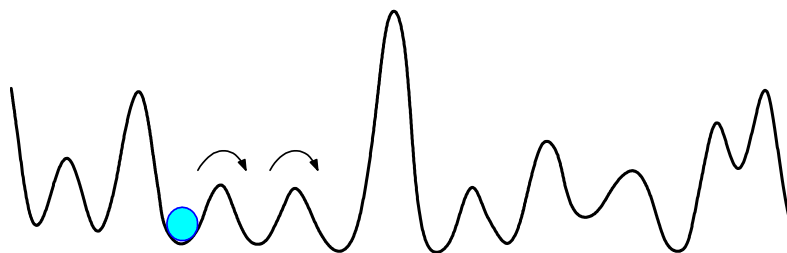


Abbildung 2.4: Skizzenhafte Darstellung eines eindimensionalen „Potentialgebirges“ für eine lokalisierte Ladung.

Das Anlegen eines elektrischen Feldes beeinflusst diese lokalisierten Ladungsträger dahingehend, dass diese auf einen benachbarten lokalisierten Platz „hüpfen“ können. Zwei Mechanismen erlauben die Überwindung der Energiebarriere benachbarter Plätze¹¹: thermisch aktiviertes Hüpfen oder quantenmechanisches Tunneln. Unabhängig hiervon haben diese „Hüpf-Übergänge“ unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten, welche unter anderem von Hüpfdistanz, Höhe der Energiebarriere und Energiedifferenz zwischen den lokalisierten Zuständen abhängen. Diese Größen unterliegen allerdings, aufgrund der vorausgesetzten Unordnung, einer Zufallsverteilung.

Die Frequenzabhängigkeit dieser lokalisierten Ladungsträger kann anhand eines eindimensionalen „Potentialgebirges“, wie es Abbildung 2.4 zeigt, veranschaulicht werden. Ein Ladungsträger befindet sich in einem Potentialminimum und reagiert auf ein angelegtes Feld durch „Hüpfen“. Ist die Frequenz des angelegten Feldes niedrig, ermöglicht dies einem Ladungsträger, bevor die Feldumkehr einsetzt, über mehrere Potentialbarrieren zu springen (bzw. zu tunneln). Damit steigt allerdings die Wahrscheinlichkeit, auf eine hohe Potentialbarriere zu treffen, was die Leitfähigkeit verringert. Im Gegensatz hierzu „sieht“ ein lokalisierter Ladungsträger bei ausreichend hohen

¹¹Ist die Lokalisierung sehr stark (d. h. hohe Unordnung bzw. viele Defekte), kann ein Ladungsträger nur auf den nächst möglichen Platz springen. Diese Defekt-Leitfähigkeit wird als *Miller-Abrahams Hüpfleitung* bezeichnet [130].

Frequenzen des angelegten Feldes nur den benachbarten Platz und hüpft nun hin und her. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Frequenz zu, da die Wahrscheinlichkeit, auf eine unüberwindbare Barriere zu treffen, sinkt. In Materialien, welche Hüpfleitung aufweisen, wird tatsächlich häufig eine Frequenzabhängigkeit, d. h. abnehmende Leitfähigkeit bei niedriger Frequenz, beobachtet.

Für diese „Hüpfleitung“ existieren eine Vielzahl an mikroskopischen Theorien, welche allerdings meist auf gewisse Stoffklassen beschränkt sind. Eine der bekanntesten und für die Interpretation der Messdaten in dieser Arbeit wichtigen Theorien ist das „*Variable-Range-Hopping*“-Modell von Mott und Davis [135], welches im folgenden Abschnitt erläutert wird.

Variable Range Hopping

Das von Mott und Davis [135] entwickelte „*Variable-Range-Hopping*“ (VRH) Modell beschreibt die Leitfähigkeit vieler dotierter bzw. amorpher Halbleiter bei tiefen Temperaturen. Diese Leitfähigkeit basiert auf Phononen-unterstütztem Tunneln von Ladungsträgern (Elektronen oder Löchern) zwischen Potentialminima. Ist der Anregungsbeitrag durch die Phononen bei niedrigen Temperaturen zu klein, sind annähernd gleiche Energieniveaus der Zustände erforderlich. Ein Beispiel für ein Potentialgebirge ist in Abbildung 2.4 gezeigt, wobei deutlich wird, dass Zustände gleicher Energie nicht unbedingt in direkter Umgebung vorhanden sind. Somit werden nicht nur Nächste-Nachbar-Sprünge beobachtet (\Rightarrow „variable range“). Der Abstand zweier Zustände wird in dem VRH-Modell aus der Zustandsdichte und einem exponentiellen Abfall der Besetzungswahrscheinlichkeit für einen lokalisierten Ladungsträger angenähert. Somit wird in diesem Modell das Ladungsträgerverhalten durch den räumlichen Abstand, den energetischen Unterschied der Zustände und die Phononenfrequenz bestimmt. Basiert die dc-Leitfähigkeit auf einem thermisch aktivierten Verhalten, so folgt die Leitfähigkeit einem Arrhenius-Gesetz:

$$\sigma(T)_{\text{dc}} \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.26)$$

Ist dagegen das Phononen-unterstützte Tunneln lokalisierter Ladungsträger die Ursache der Leitfähigkeit, so weist diese nach dem VRH-Modell folgende charakteristische Temperaturabhängigkeit auf:

$$\sigma(T)_{\text{dc}} \propto \exp\left[-\left(\frac{T_o}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right] \quad (2.27)$$

Die Arbeit von Mott und Davis [135] gibt zudem noch eine Beschreibung der ac-Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Anregungskreisfrequenz ω :

$$\sigma_{\text{ac}}(\omega) \propto \omega^s \quad (2.28)$$

Die ac-Leitfähigkeit ist demnach annähernd proportional zu einer Potenz s von ω . Dieser Parameter nimmt typischerweise einen Wert von $s \approx 0,8$ an [135]. Eine Vielzahl ungeordneter Systeme mit ac-Leitfähigkeit wurde von Jonscher [77, 78] untersucht und er fand eine phänomenologische Beschreibung, welche im folgenden Abschnitt erklärt wird.

Universal Dielectric Response

Dieser erstmals von Jonscher [77] 1977 geprägte Begriff – „*Universal Dielectric Response*“ (UDR) – ist die Bezeichnung einer phänomenologischen Betrachtung der Frequenzabhängigkeit von Hüpflungsprozessen unterhalb von etwa 1 GHz. Anhand der Analyse einer Vielzahl von Systemen (amorphen Halbleitern, kristallinen Halbleitern mit Defektzuständen, Gläsern, Polymeren, Ionenleitern, ...) entdeckte er eine „Universalität“ von $\sigma'(\omega)$, welches bei niedrigen Frequenzen einen konstanten Wert der dc-Leitfähigkeit σ_{dc} anstrebt. Bei höheren Frequenzen folgt es dagegen einem Potenzgesetz mit $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ (mit $s < 1$). Durch die Kramers-Kronig-Relation ergibt sich für $\sigma''(\omega)$ ein Potenzgesetz mit dem Exponenten s :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{0UDR} \omega^s \quad (2.29)$$

$$\sigma''(\omega) = \tan\left(\frac{s\pi}{2}\right) \cdot \sigma_{0UDR} \omega^s \quad \text{mit} \quad 0 < s < 1 \quad (2.30)$$

Der Vorfaktor σ_{0UDR} ist eine Größe, die wie der Exponent s im UDR phänomenologischer Natur ist. Es gibt diverse Theorien für einzelne Materialklassen, z. B. Gläser aus Chalkogenidverbindungen [45, 46], in denen diese Parameter unter anderem von der charakteristischen Relaxationszeit, der optischen Bandlücke, der dielektrischen Konstante und der räumlichen Dichte von Defektzuständen abhängen. Auch das VRH-Modell ist nur für bestimmte Systeme anwendbar. Das UDR-Verhalten dagegen ist, wie schon erwähnt, eine rein phänomenologische Beobachtung. Obwohl die „universelle“ Gültigkeit umstritten und der Ursprung ungeklärt ist, wird dieser Formalismus zur (modellneutralen) Auswertung von Spektren häufig angewandt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme sind kristalline Halbleiter mit Defektzuständen. Daher wird ein UDR-Verhalten bei der Auswertung der dielektrischen Spektren mittels Ersatzschaltbildanalyse berücksichtigt. Bei der Beschreibung des Ersatzschaltbildes (siehe Abbildung 2.5) wird auch auf den Einfluss dieser komplexen Leitfähigkeit auf den Realteil der Permittivität eingegangen.

Superlinear Power Law

Das UDR ist bis zu einem gewissen Frequenzbereich (etwa 1 GHz) beobachtbar mit einem Exponenten $0 < s < 1$. Oberhalb dieses Gültigkeitsbereichs des UDR-Verhaltens wurde eine weitere phänomenologische „Universalität“ von Lunkenheimer und Loidl [121] in einer Vielzahl Systeme (Flüssigkeiten, unterkühlte Flüssigkeiten, Gläser, dotierte Halbleiter, kristalline Ionenleiter, ...) gefunden. Auf Jonscher's UDR-Verhalten folgt demnach ein „*Superlinear Power Law*“ (SLPL) mit einer Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit mit $\sigma' \propto \omega^n$, wobei der Exponent $1 < n \leq 2$ ist. Auch hier ist der Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit wiederum mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation berechenbar:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{0SLPL} \omega^n \quad (2.31)$$

$$\sigma''(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{2\sigma_{0SLPL} \omega^n}{\pi(n-1)} \quad \text{mit} \quad 1 < n \leq 2 \quad (2.32)$$

Analog zu dem UDR-Verhalten gibt es beim SLPL verschiedene Theorien für mikroskopische Mechanismen, wie z. B. für unterkühlte Flüssigkeiten die *Mode-Coupling* Theorie [61]. Des Weiteren

existieren für die Hüpfleitung Modelle [47], die einen superlinearen Beitrag in der Leitfähigkeit beinhalten. Es ist allerdings anzumerken, dass dieses SLPL-Verhalten höchstwahrscheinlich nicht mit dem von Mott und Davis [135] vorhergesagten Photonen-unterstützten Hüpfen erklärt werden kann, welches in einigen Halbleitern bei niedrigen Temperaturen und hohen Frequenzen beobachtet wurde [69].

Da breitbandige Spektroskopie und somit Frequenzen oberhalb von Gigahertz an halbleitenden Oxiden ein Kernstück dieser Arbeit bildet, dient neben dem UDR-Verhalten das SLPL zur Beschreibung der dielektrischen Spektren und wird daher im Ersatzschaltkreis mit berücksichtigt.

2.1.6 Beschreibung der Ersatzschaltkreise

In diesem Abschnitt werden nun die Ersatzschaltkreise detailliert beschrieben, welche auf Basis der vorangegangenen diskutierten Prozesse entwickelt wurden und für die Analyse der Messdaten als Modell fungieren. Der Frequenzbereich ist auf den Bereich der Orientierungs- und Grenzflächenpolarisation beschränkt, d. h. es werden die Daten unterhalb des von Phononen dominierten Bereichs ($< \text{THz}$) betrachtet. Je nach Frequenzbereich können einige Prozesse die dielektrische Antwort des untersuchten Systems klar dominieren. Aber es ist auch der umgekehrte Fall möglich, dass es zu einer Überlagerung von Effekten kommen kann. Hierfür ist die Beschreibung der komplexen Permittivität mit einem *Ersatzschaltkreis* nützlich. Damit wird das komplexe Verhalten der Probe auf ein elektrisches Schaltbild abstrahiert, das der dielektrischen Antwort der zu analysierenden Probe entspricht. Entweder kann ein (frequenzabhängiges) Verhalten simuliert, oder aber den gemessenen Spektren angepasst werden, aus deren Parametern Rückschlüsse über die einzelnen Prozesse getroffen werden können. Es ist somit bei dieser Art der Datenanalyse wichtig, einen großen, „breitbandigen“ Frequenzbereich der Messdaten zur Verfügung zu haben, um präzise Informationen zu erhalten.

Im Folgenden soll am Beispiel eines dreiteiligen Ersatzschaltkreises der Beitrag einzelner Schaltkreise zum Gesamtspektrum demonstriert werden. Als Einschub in Abbildung 2.5 (c) ist das Ersatzschaltbild skizziert. Die dielektrische Antwort des Bulk¹² wird durch zwei Widerstände und einen Kondensator simuliert. Hierbei entspricht einer dieser Widerstände der dc-Leitfähigkeit und der andere gibt das UDR-Verhalten der Probe wieder, d. h. er zeigt eine Frequenzabhängigkeit des Leitwertes mit ω^s und einen entsprechenden Imaginärteil. In Serie zu dieser Schaltung sind zwei verlustbehaftete Kondensatoren (sogenannte RC-Glieder) geschaltet, welche die in Abschnitt 2.1.4 erwähnten möglichen Maxwell-Wagner Polarisierungen repräsentieren. Die dielektrische Konstante ϵ' , der dielektrische Verlust ϵ'' und die Leitfähigkeit σ' sind in Abbildung 2.5 gezeigt, wobei die rote gestrichelte Linie die dielektrische Antwort der Bulk-Probe, die grüne jene mit einem zusätzlichen RC-Glied und die blaue die mit zwei zusätzlichen RC-Gliedern darstellt.

Bei kleinen Frequenzen in $\sigma'(\nu)$ zeigt das Bulkelement die dc-Leitfähigkeit σ_{dc} , welche zu höheren Frequenzen von der ac-Leitfähigkeit überlagert wird. Die asymptotische Steigung bei hohen Frequenzen in einer doppellogarithmischen Auftragung entspricht dem Parameter s . Mit

¹²Mit Bulk ist die Probe gemeint. Im Folgenden werden zudem mit „Bulk“ auch die direkten Eigenschaften der Probe bzw. des Materials bezeichnet, z. B. als Bulk-Leitfähigkeit.

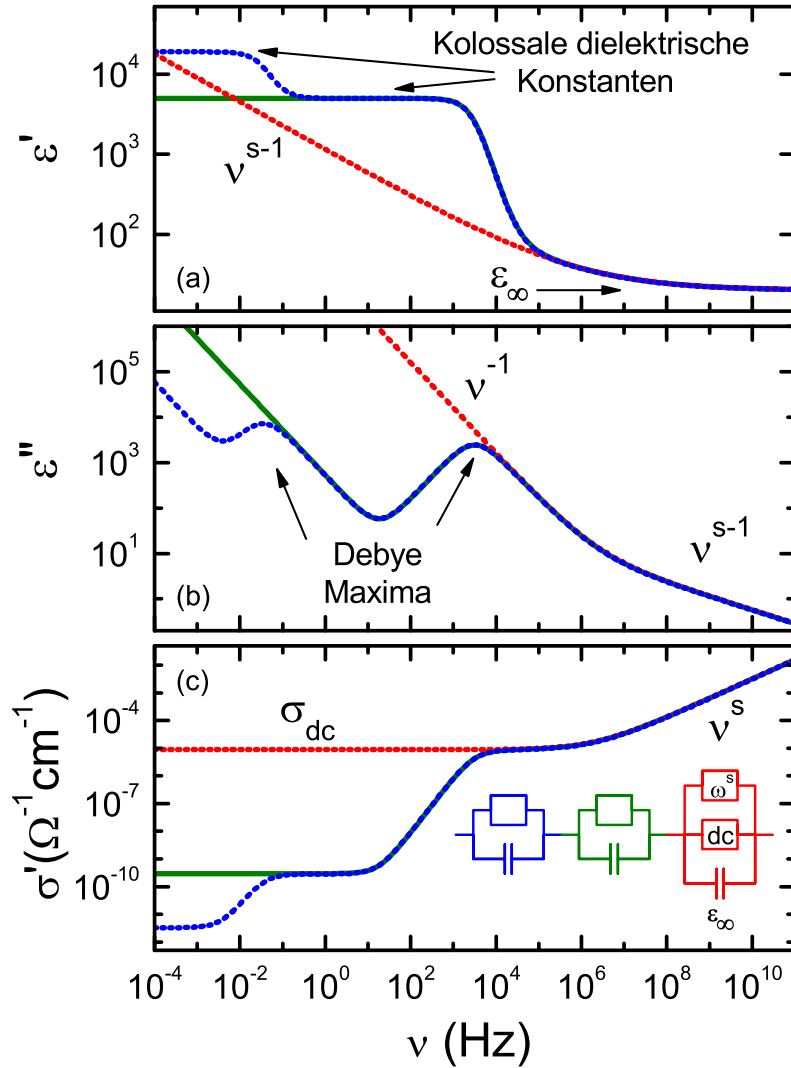


Abbildung 2.5: Simulation der dielektrischen Eigenschaften (dielektrische Konstante (a), dielektrischer Verlust (b) und Leitfähigkeit (c)) verschiedener Ersatzschaltkreise: (rot) Kapazität, dc-Widerstand und ac-Leitfähigkeit zur Beschreibung des Bulks. Wie schon erwähnt, verursacht die ac-Leitfähigkeit einen frequenzabhängigen Beitrag in ϵ' ; (grün) zusätzlich zum Bulk ein weiteres RC-Glied zur Beschreibung einer Grenzflächenpolarisation; (blau) Erweiterung des Bulks um zwei RC-Glieder für die Beschreibung zweier zusätzlicher Grenzflächenpolarisationen [90, 119].

Gleichung (2.24) ist die Leitfähigkeit direkt mit dem dielektrischen Verlust gekoppelt und somit ergibt sich der Verlauf für $\epsilon''(\nu)$ in Abbildung 2.5 (b). Der Realteil der Permittivität (siehe Abbildung 2.5 (a)) wird von σ_{dc} nicht beeinflusst, dagegen wirkt sich die ac-Leitfähigkeit mit einem Verhalten $\epsilon'(\nu) \propto \nu^{s-1}$ aus. Bei hohen Frequenzen strebt $\epsilon'(\nu)$ gegen ϵ_{∞} .

Im Falle, dass ein verlustbehafteter Kondensator in Serie geschaltet ist (z. B. durch einen IBLC oder SBLC Effekt), verändert sich die dielektrische Antwort deutlich (siehe grüne Linie in Abbildung 2.5). Für diese dünne isolierende Grenzfläche gilt, dass der Widerstand im Vergleich

zum Bulk-Widerstand sehr hoch ist. Zudem ist die Kapazität dieser dünnen Schicht sehr groß, was nach einer Division (siehe Gleichung (4.9)) mit der Leerkapazität C_0 zu einem scheinbar hohen Wert für ε' führt. Ist der Wert für ε' größer als 1000, spricht man auch von *kolossaler dielektrischer Konstante*. Bei niedrigen Frequenzen dominiert dieses RC-Glied die dielektrische Antwort, welches allerdings zu höheren Frequenzen über die Grenzflächenkapazität kurzgeschlossen wird. Dort kommt das intrinsische Verhalten der Probe zum Tragen. Dieser Übergang zeigt sich in $\varepsilon'(\nu)$ als eine Stufe, bei der die kolossale dielektrische Konstante auf ε_∞ abfällt. Zusätzlich ergibt sich ein lokales Maximum im dielektrischen Verlust, sowie eine Stufe in $\sigma'(\nu)$. Sind nun die Grenzflächenkapazität C_c und -Widerstand R_c deutlich größer als die Bulk-Kapazität C_{bulk} und -Widerstand R_{bulk} , d. h. $C_c \gg C_{\text{bulk}}$ und $R_c \gg R_{\text{bulk}}$, gilt für die Relaxationszeit τ_{MW} von diesem Maxwell-Wagner-Polarisationsmechanismus:

$$\tau_{\text{MW}} = \left(\frac{R_c \cdot R_{\text{bulk}}}{R_c + R_{\text{bulk}}} \right) \cdot (C_c + C_{\text{bulk}}) \approx R_{\text{bulk}} C_c \quad (2.33)$$

Die genaue Herleitung dieses Zusammenhangs ist im Anhang A.1 gezeigt. Wird ein weiteres RC-Glied mit noch höherer Grenzflächenkapazität und -Widerstand in Serie geschaltet, tritt, analog zu dem Modell mit einem RC-Glied, eine weitere Stufe in $\varepsilon'(\nu)$ und in $\sigma'(\nu)$, sowie ein weiteres lokales Maximum in $\varepsilon''(\nu)$ auf. Eine Simulation dieses Schaltkreises ist auch in Abbildung 2.5 gezeigt.

Diese hier vorgestellten Modelle stellen einen guten Kompromiss aus Einfachheit und Genauigkeit dar [119]. Mit Hilfe eines Marquardt-Algorithmus können diese Ersatzschaltkreise den Messdaten angepasst werden.

2.1.7 Ferroelektrizität

Klassische ferroelektrische Übergänge sind eine Untergruppe struktureller Phasenübergänge. Dieser Übergang ist gekennzeichnet durch das Auftreten einer spontanen dielektrischen Polarisation im Kristall. 1921 entdeckte Valasek [177] erstmals dieses Phänomen an Seignettesalz (oder auch Rochellesalz). Allerdings ist das Auftreten der spontanen Polarisation auch eine Eigenschaft der Pyroelektrika. Bei ferroelektrischen Systemen dagegen ist es zudem möglich, im Unterschied zu rein piezo- und rein pyroelektrischen Materialien, durch das Anlegen eines elektrischen Feldes die Polarisation umzupolen.

Wie die Abbildung 2.6 zeigt, ist die Piezoelektrizität eine große Untergruppe aller kristallinen Systeme. Mit 32 Punktgruppen können alle kristallinen Systeme beschrieben werden. Elf dieser Punktgruppen besitzen ein Inversionszentrum, welches polare Eigenschaften verhindert, da jeder polare Vektor durch Symmetrieoperationen invertiert wird. Die verbliebenen 21 Punktgruppen (mit Ausnahme der 432 Gruppe, da diese eine zu hohe Symmetrie aufweist) können eine Kopplung von mechanischem Stress und elektrischer Energie aufweisen. Diese Kopplung, wobei auch der inverse Effekt mit eingeschlossen ist, wird als *Piezoelektrizität*¹³ bezeichnet. Liegt aufgrund

¹³piezo = (griechisch) „drücken“.

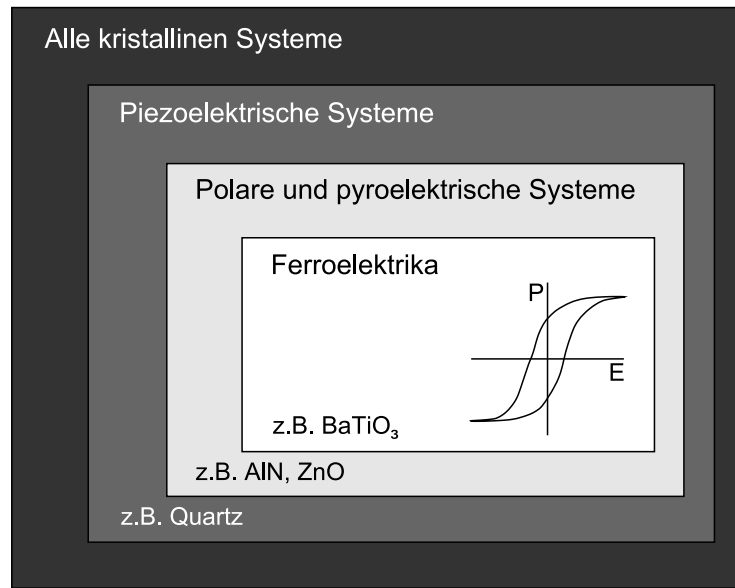


Abbildung 2.6: Klassifikation der elektrischen Eigenschaften der kristallographischen Gruppen [187].

eines strukturellen Phasenübergangs, verursacht durch Temperaturänderung, eine spontane Polarisation vor, d. h. der Schwerpunkt der negativen Ladung fällt nicht mit dem der positiven zusammen, spricht man von *Pyroelektrizität*¹⁴. Dieser Pyroeffekt kann bei Punktgruppen mit eindeutiger polarer Achse vorliegen (10 der 20 Punktgruppen mit Piezoeffekt).

Ferroelektrische Systeme lassen sich, wie bereits erwähnt, zusätzlich zu ihrer pyroelektrischen Eigenschaft durch ein äußeres elektrisches Feld umpolen. Dabei weist der Wortstamm „Ferro-“ nicht etwa auf ein Vorhandensein von Eisen hin, sondern ist als Analogie zum Ferromagnetismus zu verstehen. Es existieren in ferroelektrischen Systemen Domänen, wobei deren Ausrichtung parallel (Ferro-) oder antiparallel (Antiferro-) zueinander sein kann. Das Auftreten von Domänen lässt in geordneten ferroelektrischen Systemen Hysteresen erkennen, welche durch Messung der feldabhängigen Polarisation ermittelt werden. Auch das temperaturabhängige Verhalten der elektrischen Suszeptibilität χ'_{el} kann in Analogie zum Ferromagnetismus, welcher in Abschnitt 2.2 behandelt wird, mit einem Curie-Weiss Gesetz beschrieben werden. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, der so genannten Übergangstemperatur, verschwindet die Ferroelektrizität; der Kristall geht in einen paraelektrischen Zustand über. Weiterhin ist das „para-“ als Analogie zum Paramagnetismus zu sehen und beschreibt lediglich, dass mit zunehmender Temperatur χ'_{el} rasch abnimmt. Die elektrische Suszeptibilität χ'_{el} und somit die dielektrische Konstante ϵ' folgen daher einem Curie-Weiss-Gesetz¹⁵:

$$\epsilon' \approx \chi'_{el} = \frac{C_{el}}{T - T_{CW}} \quad (2.34)$$

Hierbei ist C_{el} die paraelektrische Curie-Konstante und T_{CW} die paraelektrische Curietemperatur.

¹⁴pyro = (griechisch) „Feuer“.

¹⁵In Ferroelektrika ist normalerweise $\epsilon' \gg 1$ und daher $\epsilon' \approx \chi'_{el}$.

Die kanonischen ferroelektrischen Kristalle können in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden, bei denen entweder ein *Ordnungs-Unordnungs-Übergang* oder ein *Verschiebungsvorgang* vorliegt. Der unterschiedliche Charakter der Dynamik dieser Hauptgruppen wird durch das Betrachten der optischen Phononenmoden deutlich. Vor allem die Moden bei niedrigen Frequenzen zeigen beim Vorliegen einer ferroelektrischen Ordnung ein sogenanntes *Weichwerden*. Das heißt, die Eigenfrequenz des optischen Phonons nimmt aufgrund der Schwächung der effektiven Rückstellkräfte mit sinkender Temperatur ab. Es handelt sich um Verschiebungspolarisation, wenn diese „weiche“ Mode (*Softmode*) beim Phasenübergang zu einer Auslenkung aller Teilchen mit strenger Phononenbeziehung führt. Atome in einem Doppelmuldenpotential, welche eigentlich nicht direkt über Phononen gekoppelt sind, weisen einen sogenannten Ordnungs-Unordnungs-Übergang auf¹⁶. In der zuletzt genannten Gruppe sind häufige Vertreter Kristalle mit Wasserstoffbrücken (z. B. KH_2PO_4). Anschaulich betrachtet liegen hier in der ungeordneten Phase polare Mikrozustände (z. B. durch ein Ion oder Dipol) vor, welche sich gegenseitig kompensieren bzw. im zeitlichen Mittel symmetrisch besetzt sind. Durchläuft das System den Phasenübergang in die geordnete polare Phase, geht hierbei die Symmetrie verloren und ein Zustand im Doppelmuldenpotential wird bevorzugt besetzt.

Die für diese Arbeit bedeutendere Gruppe sind die Systeme, welche eine Verschiebungspolarisation aufweisen. Hierzu gehören Ionenkristalle mit Perowskit- oder Ilmenit-Struktur¹⁷ (ABO_3), wie beispielsweise BaTiO_3 . Diese prominente Substanz hat im paraelektrischen Zustand eine kubische Kristallsymmetrie (Ti^{4+} -Ion in der Mitte eines O^{2-} -Oktaeders, mit Ba^{2+} auf den Ecken eines Kubus) und geht beim Abkühlen unter die Curietemperatur in ein tetragonales Gitter über. Dieser strukturelle Phasenübergang beruht auf der Verschiebung von Titan- und Bariumionen gegen das Sauerstoffgitter. Die Verschiebung ist beim Ti^{4+} am größten und in der Größenordnung einiger pm; dies wird daher auch als „off-center“-Position des Titanions bezeichnet [161]. Aus dieser Verschiebung der negativen und positiven Ladungen gegeneinander resultiert ein Nettodipolmoment; der Kristall ist somit ferroelektrisch, da ein Umpolen der Polarisation möglich ist.

Weiterhin kommt es in den meisten Systemen zur Ausbildung von Domänen. Es entstehen bei der Übergangstemperatur zunächst überall im Kristall kleine Domänen, welche ungehindert wachsen, bis sie aneinander stoßen. Sind Domänen gleichartig polarisiert, so verschmelzen sie miteinander. Dagegen bildet sich zwischen entgegengesetzt polarisierten Domänen eine Grenzschicht aus, welche als *Domänenwand* bezeichnet wird. Durch ein externes Feld werden die Domänen parallel zur Feldrichtung begünstigt. Es existieren unterschiedliche Mechanismen für die Zunahme der bevorzugten Domänenausrichtung: Die Verschiebung der Domänenwände vergrößert das Volumen parallel polarisierter Domänen, oder in den antiparallel polarisierten Domänen bilden sich Keime mit paralleler Ausrichtung aus. Diese Keime können sich dann wiederum aufgrund der Verschiebung von Domänenwänden ausbreiten. Durch das Ausrichten eines polydomänigen Zustandes ergibt sich das charakteristische hysteretische Verhalten beim Anlegen eines ausreichend großen Wechselfeldes. Diese Hystereseschleife ist in Abbildung 2.6 skizziert und im Abschnitt 4.2

¹⁶Viele Ferroelektrika haben weiche Moden, welche zwischen diesen beiden Extremfällen liegen [87].

¹⁷Im Gegensatz zum Perowskit sind beim Ilmenit die Kationen in etwa gleich groß.

(Abbildung 4.5) detailliert beschrieben. Für die Messung von feldabhängigen Hystereseschleifen werden meist hohe elektrische Felder benötigt. Die Suszeptibilität ist dann nicht mehr linear, sondern Beiträge höherer Potenzen spielen zusätzlich eine Rolle.

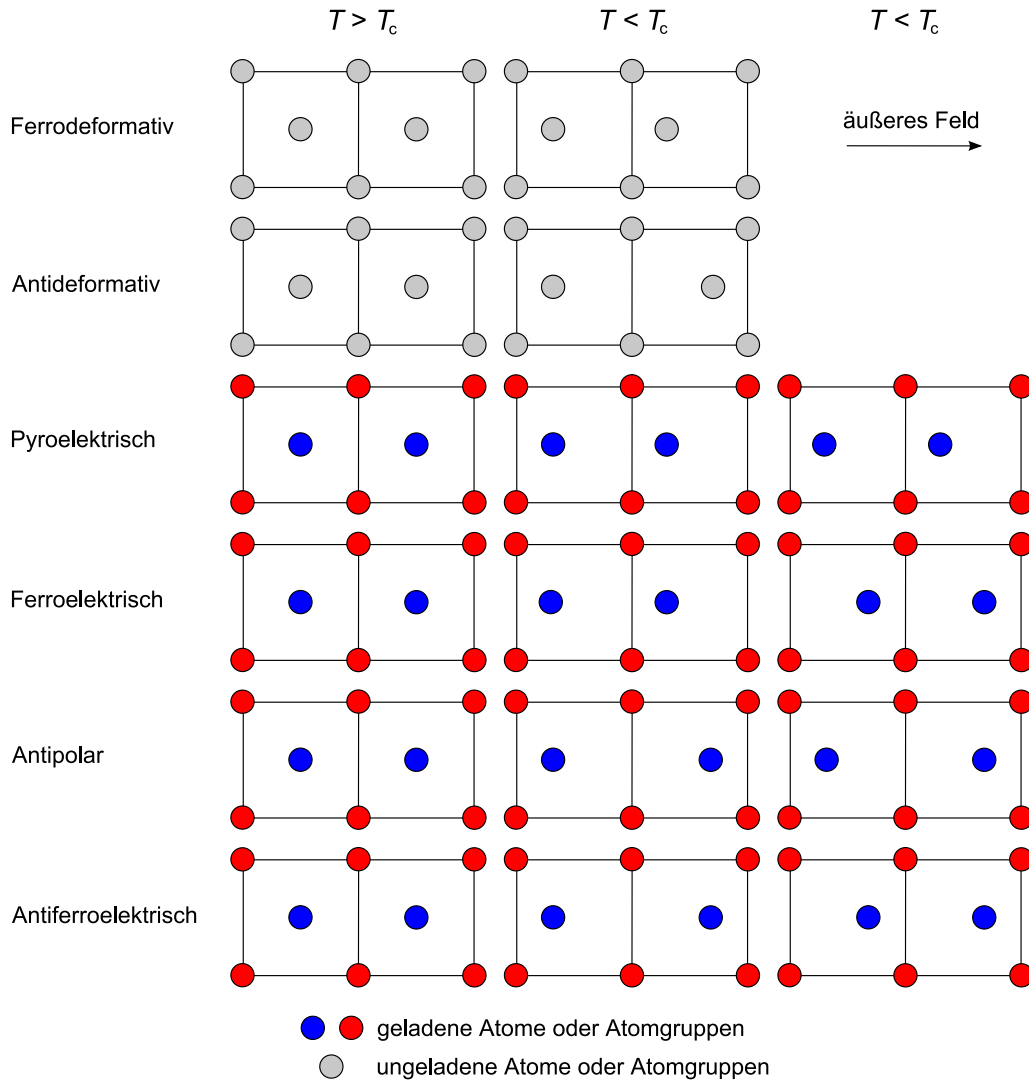


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Grundtypen von strukturellen Phasenübergängen, ausgehend von einem zentralsymmetrischen Prototypen [87, 110].

Antiferroelektrizität liegt vor, wenn benachbarte Reihen von Ionen in entgegengesetzte Richtungen verschoben werden. Durch diese Verschiebung von Untergittern bleibt eine makroskopische Polarisation aus. Allerdings kann das Anlegen eines ausreichend starken elektrischen Feldes auch hier eine Vorzugsrichtung bewirken, so dass bei einer feldabhängigen Hysteresemessung eine Doppelhysterese bei einem kritischen Feld entsteht. In Abbildung 2.7 sind schematisch alle erwähnten Grundtypen struktureller Phasenübergänge, ausgehend von einem zentralsymmetrischen Prototypen, dargestellt [87, 110].

Bisher wurden kanonische (Anti-)Ferroelektrika betrachtet, allerdings existieren auch Systeme

mit ungewöhnlicher Art ferroelektrischen Verhaltens. Ferroelektrisches Verhalten kann unter anderem als ein sekundärer Effekt auftreten, z. B. durch Kopplung an Spin-Ordnungs-Phänomene eines magnetischen Mechanismus. Dies wird daher auch als „*improper*“ (ungewöhnliche) Ferroelektrizität bezeichnet. Spin getriebene multiferroische¹⁸ Systeme sind ein Beispiel für eine solche Ferroelektrizität, da beim magnetischen Übergang die Inversionssymmetrie gebrochen und somit eine Polarisierung induziert wird.

Des Weiteren existieren sogenannte „*incipient*“ (einsetzende) Ferroelektrika. Ein prominenter Vertreter dieser Systeme ist SrTiO_3 [11, 71, 131, 180]. In diesem Material, welches eine hypothetische Curie-Temperatur von ca. 40 K aufweist, wird die Ausbildung langreichweitiger ferroelektrischer Ordnung bei tiefen Temperaturen durch Quantenfluktuationen unterdrückt. Die dielektrische Konstante zeigt statt einem deutlich ausgeprägten Peak, wie es bei BaTiO_3 der Fall ist (siehe auch Abbildung 3.2 in Abschnitt 3.2), nur einen starken Anstieg zu kolossalen Werten, was als einsetzende Ferroelektrizität bezeichnet wird. Zu dieser Klasse zählen unter anderem auch Materialien, welche ein Weichwerden eines Phonons zeigen, ohne einen strukturellen Phasenübergang aufzuweisen.

Auf die verschiedenen ferroelektrischen Systeme, ihren Mechanismus, die mögliche Anwendung und Auswirkungen auf die dielektrischen Eigenschaften gehe ich in Kapitel 3.2 nochmals genauer ein.

2.2 Grundlagen des Magnetismus

In diesem Kapitel wird ein knapper Überblick über den Magnetismus gegeben, wobei der Fokus auf die (anti-)ferromagnetische Ordnung, den Van-Vleck-Paramagnetismus und die Superaustauschwechselwirkungen gelegt ist. Der Magnetismus in einem Festkörper basiert auf zwei Mechanismen: Wird von einem externen Magnetfeld ein magnetisches Moment in der Probe *induziert*, so liegt *Diamagnetismus* vor. Diese Art des Magnetismus tritt prinzipiell in jeder Materie auf, kann jedoch, da dieser Effekt relativ schwach ist, durch stärkere Arten überlagert werden. Die zweite Möglichkeit ist, dass durch den Spin der Elektronen (hierbei sind die Elektronen in den Orbitalen der Atome/Ionen gemeint) und durch die Bahnbewegungen magnetische Momente vorhanden sind, welche beim Anlegen eines magnetischen Feldes ordnen. Tritt dieses Ordnen der magnetischen Momente nur in Anwesenheit eines externen Feldes auf, so wird dieses als *Paramagnetismus* bezeichnet. Die Wechselwirkung der einzelnen Momente untereinander können verschiedene magnetische Ordnungen ausbilden¹⁹:

- Ferromagnetische Ordnung: Benachbarte Spins ordnen parallel zueinander. Durch ein externes Feld, analog zur Ferroelektrizität, können Domänen, welche von sogenannten Bloch-

¹⁸Eine genaue Definition für Multiferroika existiert nicht. Es gibt allerdings einen gewissen Konsens in der Wissenschaft dahingehend, dass nur Materialien die zwei oder mehrere Arten (anti-)ferroischer Ordnung (ferromagnetisch, ferroelektrisch, ferroelastisch oder ferrotoroidal) aufweisen, welche zudem gekoppelt sind, als Multiferroika zu bezeichnen sind [150].

¹⁹Hier wird nur auf die grundlegenden Mechanismen eingegangen und nicht auf Spezialfälle, wie z. B. Spiralmagnetismus oder magnetische Ordnung aufgrund einer verkanteten Spinstruktur.

wänden getrennt sind, ausgerichtet werden und es entsteht eine makroskopische Magnetisierung der Probe.

- Antiferromagnetische Ordnung: Benachbarte Spins ordnen antiparallel zueinander. Die magnetischen Momente der einzelnen Spins kompensieren sich, so dass keine makroskopische Magnetisierung vorliegt.
- Ferrimagnetische Ordnung: Dies stellt eine Mischform aus Anti- und Ferromagnetismus dar, wobei zwei ferromagnetische Untergitter mit unterschiedlich starkem Moment antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Es resultiert eine makroskopische Magnetisierung durch Ausrichten der Domänen in einem externen Feld.

Abbildung 2.8 veranschaulicht die Anordnung der Spins für antiferro- und ferromagnetische Ordnung und stellt zudem schematisch den zugehörigen Verlauf der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität χ dar. Bei einem paramagnetischen System folgt χ einem Curie-Gesetz:

$$\chi = \frac{C_{\text{magn}}}{T} \rightsquigarrow C_{\text{magn}} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B} \quad (2.35)$$

mit der Curiekonstante C_{magn} , dem Bohrschen Magneton μ_B und der Anzahl effektiver Bohrscher Magnetonen p , sowie der Atome pro Volumeneinheit N . In einem reinen Paramagneten nähert sich die magnetische Suszeptibilität asymptotisch einem Maximum bei dem absoluten Nullpunkt (siehe Abbildung 2.8).

Ein Ferromagnet verhält sich oberhalb der Ordnungstemperatur T_c wie ein Paramagnet. Unterhalb dieser Temperatur setzt die ferromagnetische Ordnung ein, die ein komplizierteres Verhalten in χ bewirkt, über welches keine allgemein gültige Aussage getroffen werden kann. Die magnetische Suszeptibilität eines Ferromagneten kann für $T \gg T_c$ mit einem Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden:

$$\chi = \frac{C_{\text{magn}}}{T - T_c} \quad (2.36)$$

Hierbei ist T_c die paramagnetische Curie-Temperatur. Es ist anzumerken, dass experimentell meist eine Curie-Weiss-Temperatur T_{CW} gefunden wird, welche aufgrund von kurzreichweitigen Wechselwirkungen größer ist als T_c . Für diesen Fall kann zudem ein sogenannter Frustrationsparameter f mit

$$f = \frac{T_{\text{CW}}}{T_c} \quad (2.37)$$

definiert werden, welcher den Grad der geometrischen Frustration angibt. In der Molekularfeldnäherung gilt jedoch $T_{\text{CW}} = T_c$.

Auch beim Antiferromagnetismus existiert eine Temperatur, die sogenannte Néeltemperatur T_N , oberhalb derer das Material paramagnetisch ist. Wird in der inversen Auftragung von χ über T eine lineare Extrapolation des paramagnetischen Verhaltens des Antiferromagneten durchgeführt, so ergibt sich ein Schnittpunkt Θ (Curie-Weiss-Temperatur) mit der Temperaturordinate (vgl. Abbildung 2.8). Im Idealfall, ohne Berücksichtigung von beispielsweise speziellen Anordnungen der

Untergitter, ist $\Theta \approx T_N$. Im Gegensatz zum Ferromagneten, kann über den Verlauf von χ unterhalb T_N folgende allgemeine Aussage getroffen werden: Bei tiefen Temperaturen reagieren die Spins aufgrund ihrer langreichweitigen antiparallelen Ausrichtung zunächst nicht auf äußere Felder, somit wird χ kleiner. Nimmt nun die Temperatur zu, so lockert sich diese langreichweitige Ordnung auf und die Suszeptibilität steigt. Bei T_N bricht diese antiparallele Ausrichtung zusammen und es liegt ein paramagnetisches Verhalten durch die Wärmebewegung mit beliebiger Ausrichtung der Spins vor.

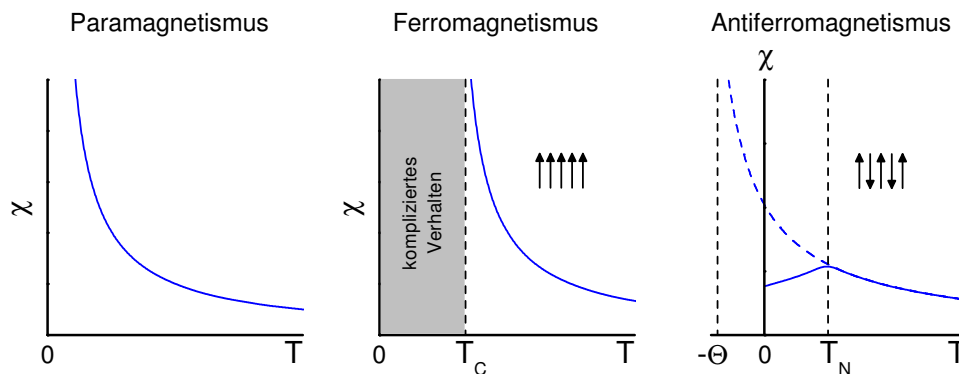


Abbildung 2.8: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ von Para-, Ferro- und Antiferromagneten. Die Spins sind für antiferro- und ferromagnetische Ordnung gezeigt. T_C ist die Curietemperatur, T_N die Néeltemperatur und Θ die Curie-Weiss Temperatur [87].

Es stellt sich die Frage, welche Wechselwirkungen die Spins untereinander haben, da z. B. beim Ferromagnetismus die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung viel zu gering für die Ordnung der Spins ist. Der dominierende Mechanismus hierbei ist die *Austauschwechselwirkung*, welche aus der quantenmechanischen Betrachtung des Pauli-Prinzips bei überlappenden Wellenfunktionen folgt. Es wird dabei zwischen *direkter* und *indirekter* Austauschwechselwirkung unterschieden:

- **Direkte Austauschwechselwirkung:** Dies wird durch den direkten Überlapp der Elektronenhüllen benachbarter magnetischer Gitteratome hervorgerufen, wobei dieses sowohl zu antiferro-, als auch ferromagnetischen Kopplungen führen kann.
- **Indirekte Austauschwechselwirkung:** Hierbei existiert keine direkte Überlappung von Elektronenhüllen der magnetischen Gitteratome. Vielmehr erfolgt die Kopplung dieser magnetischen Momente durch die Vermittlung eines oder mehrerer diamagnetischer Ionen. Dieses wird als *Superaustausch* bezeichnet, wobei hier sowohl antiferro- als auch ferromagnetische Kopplungen möglich sind.

Oberhalb der Ordnungstemperaturen zeigen magnetische Materialien paramagnetisches Verhalten, welches mit einem Curie-Weiss bzw. mit einem Curie-Gesetz beschrieben werden kann. Wird, wie schon erwähnt, die inverse Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen, so kann der paramagnetische Anteil von χ mit einer Geraden angepasst werden. Die Parameter dieser Gerade sind

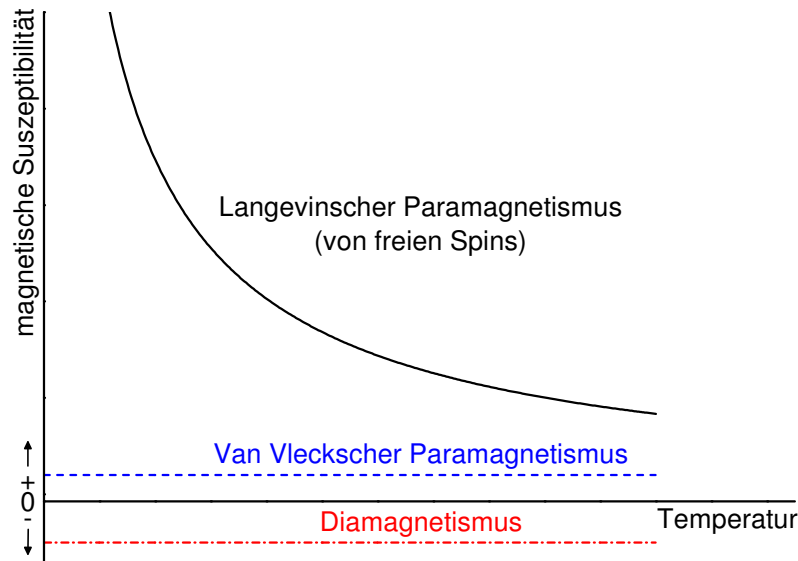


Abbildung 2.9: Charakteristische Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ von dia- und paramagnetischen Substanzen [87].

das effektive magnetische Moment und die Curie bzw. Curie-Weiss Temperatur. In Abbildung 2.9 sind die charakteristischen Suszeptibilitäten für dia- und paramagnetische Materialien gezeigt. Zusätzlich zum Langevinschen Paramagnetismus, d. h. Momente freier Spins, sind zwei weitere Beiträge gezeigt: Diamagnetismus und Van Vleckscher Paramagnetismus. Der Diamagnetismus ist im Vergleich zu den magnetischen Momenten der in dieser Arbeit betrachteten Materialien vernachlässigbar klein. Dagegen spielt der Van Vlecksche Paramagnetismus bei einigen untersuchten Systemen eine Rolle, da dieser bei Materialien auftritt, die im Grundzustand keinen Gesamtdrehimpuls ($J = 0$)²⁰ aufweisen. Somit besitzen diese in erster Näherung kein resultierendes magnetisches Moment. Unter Berücksichtigung angeregter Zustände, lässt sich ein temperaturunabhängiger paramagnetischer Beitrag ermitteln, den *Van Vleckschen Paramagnetismus*, welcher z. B. bei Eu^{3+} in $\text{Eu}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ zum Tragen kommt. Dieser Beitrag muss dann natürlich auch bei der Auswertung der paramagnetischen Momente beachtet werden:

$$\chi = \frac{C_{\text{magn}}}{T - T_c} + \chi_{\text{VanVleck}} \quad (2.38)$$

²⁰ J ist die Gesamtdrehimpulsquantenzahl, deren Wert im Grundzustand mittels der Hund'schen Regeln durch Besetzung der nicht abgeschlossenen Valenzschalen ermittelt wird. Für J werden die Werte des Gesamtspins S und des Bahndrehimpulses L benötigt.

3 Kolossale dielektrische Konstanten

Eine „kolossale“ dielektrische Konstante, wobei auch gerne von „high-k“ Materialien gesprochen wird, ist folgendermaßen definiert: Anlehnend an die Bezeichnung „kolossaler“ magnetoresistiver Effekt, wurde der Begriff „kolossale“ dielektrische Konstante für Werte $\epsilon' > 1000$ eingeführt [119]. Ein solches Verhalten mit außergewöhnlichem ϵ' wurde in verschiedenen Systemen gefunden (z. B. in [59, 70, 75, 94, 110, 119, 138, 147, 166, 167, 180, 191]). Zum Teil kommen zur Steigerung der Kapazität kommerzieller Kondensatoren bereits einige dieser Materialien (z. B. BaTiO_3) zur Anwendung bzw. es werden gezielt manche Effekte (z. B. Grenzflächenpolarisation) hierfür ausgenutzt. Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 484 „Kooperative Phänomene im Festkörper: Metall-Isolator Übergänge und Ordnung mikroskopischer Freiheitsgrade“ werden unter anderem die Ursachen für solche kolossalen dielektrischen Konstanten erforscht. Weiterhin steht ein Übergangsmetalloxid, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, welches ein prominenter Vertreter mit „high-k“ Eigenschaften ist, im Fokus eines auf die Anwendung zielgerichteten europäischen Innovationsprojekts: „*New Materials with Ultra high k dielectric constant for TOMorrow wireless electronics*“ (NUOTO).

3.1 Motivation und technische Anwendung

Ein Schwerpunkt des Teilprojekts, „Dielektrische Spektroskopie an elektronisch hochkorrelierten Materialien“ des SFB 484 ist die Untersuchung und Charakterisierung von Materialien mit ungewöhnlichen dielektrischen Eigenschaften, wie beispielsweise die kolossalen dielektrischen Konstanten oder die Kopplung von elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Folgende Themen fallen in dieses Gebiet und decken sich mit den Anforderungen an „high-k“ Materialien: Die Untersuchung des dielektrischen Verhaltens am Metall-Isolator Übergang, die dielektrischen Eigenschaften bei der Ausbildung von Ladungsordnung und/oder intrinsischen Inhomogenitäten, die elektronische Ferroelektrizität sowie das Auftreten von Ladungsträgerlokalisierung. Das wissenschaftliche Interesse an diesen Effekten ist immens, da ein grundlegendes Verständnis hiervon für die Weiterentwicklung und Verbesserung von elektronischen Bauteilen oder kapazitiven Elementen von großer Bedeutung ist. Es wird daher in den folgenden Abschnitten eine Übersicht über die Mechanismen zur Erzeugung kolossaler dielektrischer Konstanten gegeben.

Wie bereits erwähnt, sind high-k Materialien für die Anwendung von großem Interesse. Daher wurde in Kooperation mit verschiedenen Forschungseinrichtungen und Industriepartnern in einem europaweiten Forschungsprojekt (NUOTO) versucht, einen der prominentesten Vertreter der high-k Materialien, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, zu analysieren und die Ursache der hohen Permittivität zu verstehen, um hieraus ein kapazitives Bauelement herzustellen. Neben dieser außergewöhnlichen Dielektrizi-

tätskonstante stehen die multifunktionellen Eigenschaften, wie z. B. magnetoelektrische Kopplung oder die optischen Eigenschaften, im Fokus der Forschungsbemühungen. Weiterhin ist für die Integration des Materials in elektronische Schaltungen meist die Herstellung als dünne Schicht von hoher Priorität. Daher beschäftigen sich nicht nur im Rahmen dieses Projektes, sondern weltweit, viele Arbeitsgruppen mit der Synthese dünner $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Filme, welche reproduzierbare Eigenschaften aufweisen. Für diese Anforderung kommen neben gepulster Laserablation, Metall-Organischer Gasphasenabscheidung und Sputtern weitere Prozesse zum Tragen.

Die genaue Zielsetzung des NUOTO-Projekts ist die Entwicklung von Kondensatoren mit hoher kapazitiver Speicherdichte für integrierte RF (Radio Frequenz) Schaltkreise als Antennen für die drahtlose Informationsübertragung. Warum gerade $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ein vielversprechendes Material hierfür ist, wird beim Vergleich der Vor- und Nachteile mit anderen Materialklassen bzw. Mechanismen zur Erzeugung kolossaler dielektrischer Konstanten deutlich. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ weist im Gegensatz zu anderen Materialien eine hohe dielektrische Konstante $\epsilon' > 10^5$ auf, welche zudem in einem breiten Frequenz- und Temperaturbereich annähernd konstant ist. In Abbildung 3.1 ist der Realteil der Permittivität ϵ' als Funktion der Frequenz und der Temperatur dargestellt. Hierbei ist deutlich das temperatur- und frequenzunabhängige Plateau (gelb) der kolossalen dielektrischen Konstante zu erkennen.

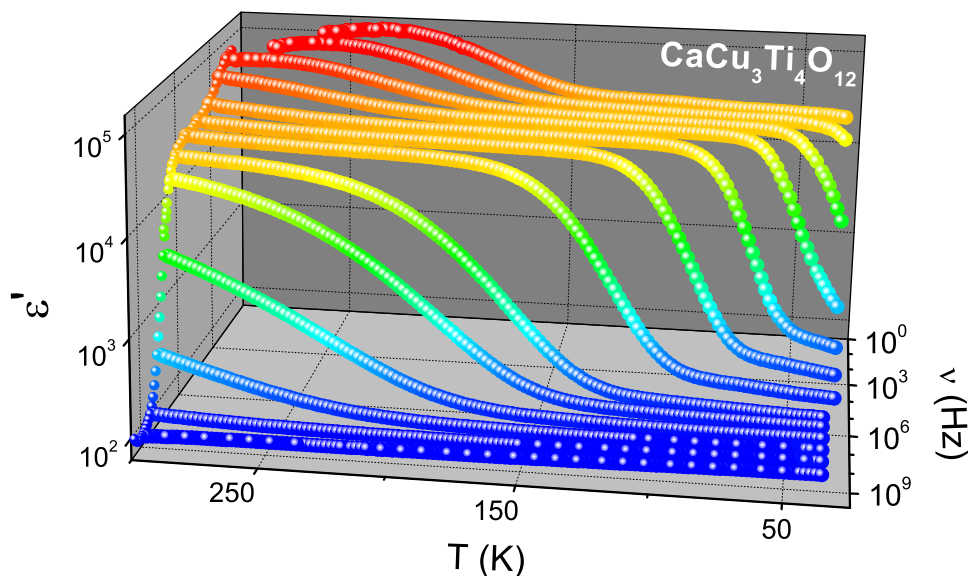


Abbildung 3.1: Dielektrizitätskonstante ϵ' als Funktion der Temperatur und der Frequenz eines $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls [92].

Die intensive Suche nach Materialien zur Steigerung der Kapazität von elektronischen Bauelementen mit hoher Speicherdichte ist nicht nur auf dieses System und die angesprochenen Anforderungen beschränkt. Es existiert schon eine Vielzahl an Anwendungen mit hoher Kapazität, wie beispielsweise UltraCaps[®], die in Hybridfahrzeugen als Energiespeicher verwendet werden [99]. Diese UltraCaps basieren auf der Dissoziation von Ladungsträgern in einem Doppelschichtkondensator. Es kommt zu einer Ladungstrennung und der Ausbildung von dünnen Grenzschichten.

Abschirmeffekte der Ladungsträger kommen zustande und verursachen eine hohe Kapazität. Im Gegensatz zu Batterien oder Akkumulatoren liegt diese Energiespeicherung elektrostatisch und nicht elektrochemisch vor, was sich vor allem bei der Anzahl von Ladungs-Entladungszyklen bemerkbar macht.

Eine weitere Applikation von high-k Materialien sind Ferroelektrika in beispielsweise „*Ferroelectric Random Access Memory*“ (FRAM)¹ oder allgemein als Dielektrikum in integrierten Schaltungen. Aufgrund der vielfach möglichen technischen Anwendbarkeit und des wissenschaftlichen Interesses werden in den folgenden Abschnitten die Materialklassen bzw. die zugehörigen Mechanismen genauer betrachtet.

3.2 Ferroelektrizität

Ferroelektrische Materialien haben für die Applikation in elektronischen Bauelementen oder Schaltungen einige höchst interessante Eigenschaften, wie die starke elektrische Polarisierung oder die Ausbildung einer feldabhängigen Hysterese [159]. Wie schon in Abschnitt 2.1.7 beschrieben, existieren zwei Mechanismen für kanonische Ferroelektrika: Ordnungs-Unordnungs-Übergänge und Verschiebungsvorgänge. Daneben gibt es eine Reihe von Spezialfällen, wie einsetzende (*incipient*) oder elektronische Ferroelektrizität, sowie Spin-getriebene Ferroelektrizität in Multiferroika. Diese Effekte werden im Folgenden kurz behandelt und Vertreter der einzelnen Mechanismen vorgestellt.

3.2.1 Verschiebungsvorgang

BaTiO₃ und PbZrO₃ sind die prominentesten Vertreter, welche eine ferroelektrische Ordnung aufgrund einer Verschiebungspolarisation aufweisen.² Diese Systeme sind neben der Möglichkeit, elektrische Domänen zu schalten, auch hinsichtlich ihrer hohen dielektrischen Konstante interessant. In Abbildung 3.2 ist der temperaturabhängige Verlauf der dielektrischen Konstante von BaTiO₃ gezeigt (nach Kittel [87]). Oberhalb der Curie-Temperatur besitzt dieser Perowskit eine kubische Kristallstruktur mit Ba²⁺-Ionen an den Würfecken, O²⁻-Ionen in den Zentren der Seitenflächen und Ti⁴⁺-Ion in der Mitte des Würfels. Die elektrische Suszeptibilität folgt bei sinkender Temperatur einem Curie-Weiss-Gesetz (siehe Gleichung (2.34)). Dieser Anstieg ist mit einer zunehmenden Deformation der Kristallstruktur zu erklären, bei der der Schwerpunkt der positiven Ladung (Ti⁴⁺- und Ba²⁺-Ionen) gegen den Schwerpunkt der negativen Ladung (O²⁻-Ionen) verschoben ist. Eine stärker werdende Auslenkung erzielt eine größere Nettopolarisation, welche die Zunahme der elektrischen Suszeptibilität und somit auch eine hohe Dielektrizitätskonstante begründet.

¹Bei FRAM ist die Ausbildung von hysteretischen Zuständen in ferroelektrischen Materialien von Bedeutung, da hierbei eine permanente Polarisierung entsteht. Durch ein externes Feld kann diese Polarisierung gezielt „umgeschaltet“ werden.

²Es gibt allerdings auch Erklärungsversuche mit dem Ordnungs-Unordnungs-Übergang, indem für das Ti⁴⁺ mehrere Potentialminima angenommen werden. Diese sind in der kubischen Kristallstruktur gleich besetzt und weisen in den anderen Phasen unterschiedliche Besetzungswahrscheinlichkeiten auf [110].

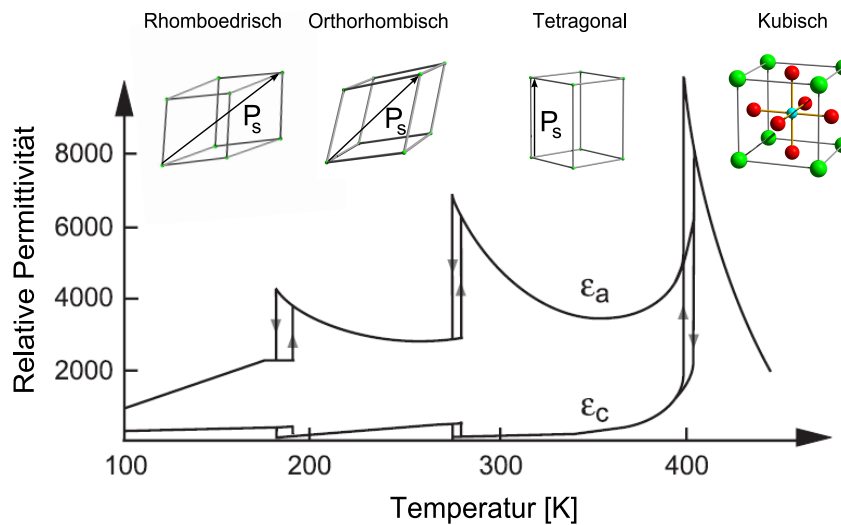


Abbildung 3.2: Temperaturabhängige dielektrische Konstante für BaTiO_3 . Der Anstieg der dielektrischen Konstante, gemäß einem Curie-Weiss-Gesetz der Gleichung (2.34) folgend, ist mit strukturellen Phasenübergängen gekoppelt. Ausgehend von einer kubischen Struktur mit Ba^{2+} -Ionen an den Würfel-ecken, O^{2-} -Ionen in den Zentren der Seitenflächen und Ti^{4+} -Ion in der Mitte des Würfels, ergibt sich unterhalb der Curie-Temperatur (ca. 400K) eine Deformation. Die verschiedenen strukturellen Phasen sind zusammen mit der Richtung der Polarisation schematisch gezeigt [87, 187].

Bei der Curie-Temperatur existiert ein struktureller Phasenübergang von der kubischen zur tetragonalen Kristallstruktur, welcher zugleich die Polarisation P_s in eine andere Kristallrichtung kippt (die Kristallstrukturen sind in Abbildung 3.2 gezeigt und die Richtung der Polarisation durch einen Pfeil markiert). Eine permanente Polarisation, welche zudem anisotrop ist, bleibt dennoch bestehen und ist aufgrund der Höhe ($\epsilon' > 1000$) für die technische Anwendung sehr interessant. Durch Abkühlung durchläuft der Kristall weitere strukturelle Phasenübergänge, welche aufgrund einer zunehmenden Deformation bzw. Auslenkung von positiven zu negativen Ladungen begünstigt sind. Wie schon beim ersten Übergang folgt die elektrische Suszeptibilität einem Curie-Weiss-Gesetz und fällt beim Phasenübergang auf einen Wert ab, der von der verbliebenen Nettopolarisation in den ausgezeichneten Kristallrichtungen mit bestimmt ist. Im Vergleich zu dem schon angesprochenen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, weist BaTiO_3 eine starke Temperaturabhängigkeit von ϵ' auf. Dieses kann mit Hilfe einiger präparativer Tricks, wie beispielsweise Steuerung der Korngrößen oder der Mikrostruktur, wie auch mit Grenzflächen oder Verunreinigungen, beeinflusst werden. Allerdings ist ein nahezu temperaturunabhängiges Verhalten von ϵ' bisher nicht erzielt worden. Dagegen liegt in den Ferroelektrika, was ein großer Vorteil ist, fast keine Frequenzabhängigkeit von ϵ' (unterhalb von GHz) vor.

3.2.2 Ordnungs-Unordnungs-Übergang

Der zweite kanonische Mechanismus für das Auftreten von Ferroelektrizität ist der Ordnungs-Unordnungs-Übergang (siehe auch Abschnitt 2.1.7). Hierbei werden die Potentialminima von

Doppel- oder Mehrfachmuldenpotentialen oberhalb der Curie-Temperatur T_c mit gleicher Wahrscheinlichkeit von Ladungen bzw. Dipolen besetzt. Unterhalb von T_c ordnen diese in einem Minimum und es entsteht eine Nettopolarisation, welches kolossale Dielektrizitätskonstanten verursachen kann. Diese Ordnung geht, nach Lines und Glass [110], zudem mit der Ausbildung zweier charakteristischer Frequenzen für die „weichen“ Moden einher, wobei die eine das „Hüpfen“ zwischen den Potentialminima widerspiegelt und die andere von der „quasi“-harmonischen Frequenz innerhalb eines Muldenpotentials bestimmt ist. Im Gegensatz zum Verschiebungsmechanismus ist diese ferroelektrische Ordnung frequenzabhängig.

Es zeigt sich, z. B. in $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$, ein sehr scharfer Übergang in $\epsilon'(T)$ bei T_c (Sprung in $\epsilon'(T)$ von kolossalen Werten $\epsilon' > 1000$ auf $\epsilon' \approx 10$) [110]. Allerdings trifft dies nur für niedrige Frequenzen $\nu < 3$ kHz zu. Bei hohen Frequenzen oberhalb von 100 kHz sieht man praktisch keine dielektrische Anomalie mehr.

Eine weiteres Beispiel sind die *Bechgaard Salze*³. Diese organischen Ladungs-Transfer-Salze weisen starke elektronische Korrelationen auf. Die komplexe Permittivität eines quasi-eindimensionalen Systems $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ⁴ wurden von Staesin *et al.* [165] mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie detailliert untersucht. In diesem Material existiert ein Anstieg der dielektrischen Konstante bei niedrigen Frequenzen mit einem Curie-Weiss-Verhalten oberhalb T_c , welches mit Ferroelektrizität basierend auf einem Ordnungs-Unordnungs-Mechanismus erklärt werden kann. Auch hier ergibt sich eine sehr hohe dielektrische Konstante mit $\epsilon' > 10^4$, welche allerdings stark temperatur- und frequenzabhängig ist. Die kolossale dielektrische Konstante weit oberhalb von T_c basiert auf Ladungsdichtewellen und wird in Abschnitt 3.6 kurz beschrieben.

3.2.3 „Incipient“ Ferroelektrizität

Neben den klassischen Ferroelektrika existieren weitere nicht kanonische Systeme, welche z. B. eine einsetzende ferroelektrische Ordnung aufweisen, aber, im Gegensatz zu BaTiO_3 , keinen ferroelektrischen Phasenübergang bei endlicher Temperatur durchlaufen. Der bekannteste Vertreter für diesen Mechanismus ist SrTiO_3 , welches einsetzende ferroelektrische Fluktuationen bei endlicher Temperatur zeigt. Die langreichweitige ferroelektrische Ordnung wird durch Quantenfluktuationen unterdrückt, d. h. das Titanion „rastet“ nicht in seiner ausgelenkten Position ein, sondern tunnelt zwischen symmetrieäquivalenten Plätzen [131]. Somit fällt der Realteil der Permittivität nicht, wie bei einem „normalen“ Verschiebungsvorgang, ab, sondern sättigt bei einem kolossalen Wert von $\epsilon' \approx 10^4$ [180]. Weiterhin ist SrTiO_3 das erste Material, bei dem gezeigt wurde, dass der starke Anstieg in der dielektrischen Konstante mit abnehmender Temperatur mit einem Weichwerden einer niedrig liegenden transversal optischen Phononenmode gekoppelt ist [34].

TiO_2 und CaTiO_3 sind weitere Materialien mit einsetzender Ferroelektrizität. Es ist interessant, CaTiO_3 unter diesem Aspekt zu betrachten, da dieses Material 1839 durch den deutschen Mine-

³Diese Substanzklasse ist benannt nach ihrem Erfinder Klaus Bechgaard und weist teilweise unkonventionelle Supraleitung unterhalb von $T = 2$ K auf.

⁴Gestapeltes Ladungs-Transfersalz M_2X aus Tetramethyltetrathiofulvalen $M = \text{TMTTF}$ und $X = \text{AsF}_6$.

ralogen Gustav Rose entdeckt und als *Perowskit*⁵ benannt wurde. Später wurde die ganze Materialklasse mit ABO_3 -Kristallstruktur als *Perowskite* bezeichnet. Somit ist CaTiO_3 quasi als Gründungssubstanz für diese Materialklasse zu sehen. Im Gegensatz zu BaTiO_3 weist CaTiO_3 eine orthorhombische Kristallstruktur in einem breiten Temperaturbereich auf. Mit dielektrischer Spektroskopie untersuchte Lemanov *et al.* [104] die einsetzende Ferroelektrizität von CaTiO_3 . Er ermittelte einen frequenzunabhängigen (gültig von 10 Hz - 10 GHz) Anstieg der Permittivität zu tiefen Temperaturen von $\epsilon'_{300\text{ K}} = 169$ zu $\epsilon'_{4.2\text{ K}} \approx 330$. Im Vergleich zu SrTiO_3 ist diese Permittivität wesentlich geringer. TiO_2 weist einen noch geringeren Anstieg der Permittivität bei einsetzender Ferroelektrizität auf ($\epsilon'_{300\text{ K}} \approx 170$ zu $\epsilon'_{\text{max}} \approx 257$). Obwohl diese beiden Materialien keine kolossale dielektrische Konstante aufweisen, sind sie doch im Hinblick auf die untersuchte Substanz $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ von hohem Interesse.

Das dielektrische Verhalten dieser „incipient“ Ferroelektrika bei niedrigen Temperaturen kann durch Quantenfluktuation erklärt werden. Ein einfacher Ansatz zur Beschreibung der daraus resultierenden Permittivität dieser Materialien liefert die Barrett-Gleichung [9]:

$$\epsilon = A + \frac{C}{\frac{T_1}{2} \cdot \coth\left(\frac{T_1}{2T} - T_0\right)} \quad (3.1)$$

Hierbei ist A ein konstanter Beitrag zu ϵ , welcher bei hinreichend großer Polarisation der einsetzenden Ferroelektrizität vernachlässigbar wird, C die Curie-Konstante und $T_1 = \frac{h\nu}{k_B}$ die thermische Energie. Für $T \gg T_1$ nähert sich diese Gleichung einem Curie-Weiss-Gesetz (siehe Gleichung (2.34)) in der T_0 der Curie-Temperatur entspricht.

3.2.4 Elektronische Ferroelektrizität

Die elektronische Ferroelektrizität ist ein Spezialfall der ferroelektrischen Ordnung, da hier nicht Ionen oder Dipole, sondern Ladungen (Elektronen) ordnen. Hierfür gibt es verschiedene theoretische Ansätze, wie diese hervorgerufen werden kann. Neben der Möglichkeit eines rein elektronischen Mechanismus basierend auf Brechung der Inversionssymmetrie einer ferroelektrischen Isolatorphase bei gleichzeitiger Koexistenz einer Ladungsdichtewelle und einer Bond-Ladungsordnung⁶, ist eine interessante Theorie die elektronische Ferroelektrizität im *Falicov-Kimball Modell*⁷ (FKM) [48]. Der zugrunde liegende Mechanismus dieser Theorie ist, dass elektronische Ferroelektrizität in stark korrelierten Elektronensystem, wie beispielsweise die isolierende Phase im FKM,

⁵Benannt nach dem damaligen russischen Minister Lew Alexejewitsch Perowski, welcher die Russlandexpedition von Gustave Rose unterstützte.

⁶Dieser Mechanismus wurde detailliert von Kampf *et al.* [80] beschrieben. In einer ionischen Hubbard-Kette, welche in diesem eindimensionalen Fall zwei konkurrierende Energieskalen enthält (alternierendes Potential (\Rightarrow Ladungsdichtemodulation) und eine lokale Coulombabstoßung (\Rightarrow homogene Ladungsordnung)), führt bei halber Bandfüllung ein rein elektronischer Mechanismus zu einer ferroelektrischen Isolatorphase. In dieser koexistieren eine Ladungsdichtewelle und eine Bond-Ladungsordnung und zusätzlich wird die Inversionssymmetrie gebrochen.

⁷Das Falicov-Kimball Modell dient zur einfachen Beschreibung eines Halbleiter-Metall-Übergangs basierend auf lokalisierten (ionischen) und Band- (Bloch) Zuständen. Anschaulich bedeutet dies für das Referenzsystem SmB_6 : Die Samarium-Ionen liegen mischvalent als Sm^{2+} , welches ein Elektron in das Leitungsband abgibt, und als Sm^{3+} , welches als lokalisiertes Moment wirkt, vor [48].

aufgrund von zwei „Typen“ an Elektronen, die itineranten d - und die lokalisierten f -Elektronen, auftreten kann [141]. Im erweiterten Falicov-Kimball Modell für spinlose Fermionen wurde für gemischtvalente Systeme die Existenz eines Ordnungsparameters (d - f -Exziton-Kondensation) gezeigt, was eine ferroelektrische Phase impliziert [10]. Dies gilt nur, falls die involvierten Orbitale unterschiedliche Paritäten haben; somit ist auch das Atomorbitalpaar p und d möglich.

Ein gemischt-valentes System mit kolossaler dielektrischer Konstante ist LuFe_2O_4 . Von Ikeda *et al.* [75] wurde nachgewiesen, dass die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen ordnen (unterhalb von 330 K) und sich dadurch eine Überstruktur mit elektronischer Polarisierung ausbildet. Die elektronische Polarisierung beruht hierbei auf der Gegenwart von Elektronenüberschuss (Fe^{2+}) und Elektronenmangel (Fe^{3+}). Durch diese elektronische Polarisierung werden kolossale Werte der dielektrischen Konstante von $\epsilon' \approx 4200$ erreicht. Unterhalb von 300 K nimmt dieser Wert stufenförmig auf einen wesentlich niedrigeren Wert ab. Dies ist eine typische Signatur für eine Relaxation, welche zudem stark frequenzabhängig ist (hohe Frequenzen relaxieren bei höheren Temperaturen). LuFe_2O_4 ist nach wie vor ein umstrittenes System, da diese beobachtete Relaxation auch auf einer Grenzflächenpolarisation basieren könnte, welche nicht auf dem Prinzip der Ladungsordnung beruht.

Neben der kolossalen dielektrischen Konstante in LuFe_2O_4 , mit unklarem Ursprung, liegt hier noch zusätzlich eine ferrimagnetische Ordnung vor. Eine Kopplung von ferroelektrischen und (anti-) ferromagnetischen Eigenschaften erweitert das Feld der Anwendung solcher Materialien immens, z. B. hinsichtlich der Anwendung als Sensoren oder als Speichermedium. Daher soll im folgenden Abschnitt neben dem Fokus auf high- k Materialien auch dieser Aspekt näher betrachtet werden.

3.2.5 Spin-getriebene Ferroelektrizität

Ein weiterer Spezialfall ist die Spin-getriebene Ferroelektrizität, wie man sie z. B. in Perowskit Manganaten findet [132]. Diese Art der Ferroelektrizität ist an die Ausbildung magnetischer Ordnung gekoppelt. Für eine solche Kopplung existieren zwei Mechanismen: Im Spin-Strom-Modell von Katsura *et al.* [84] wird durch eine magnetische Ordnung eine Hybridisierung der Elektronenorbitale bewirkt und somit eine polare Ladungsverteilung hervorgerufen. Der zweite Mechanismus basiert auf einer Auslenkung von Ionen aus ihrer zentrosymmetrischen Position, verursacht durch das Auftreten von magnetischer Ordnung. Hierbei kommt es zu einer resultierenden Polarisierung [158]. Letzteres kann, z. B. durch eine antisymmetrische Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung, anschaulich dargestellt werden.

Ein spannendes Thema ist die multiferroische Kopplung bei Materialien mit Spin-getriebener ferroelektrischer Ordnung. In einem kurzen Exkurs werden dazu als Beispiel die dielektrischen Eigenschaften von LiCuVO_4 – ein Prototyp für das Auftreten von multiferroischer Ordnung – beschrieben, welche im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden. Anzumerken ist, dass wie bei Ferroelektrika eine eindeutige Klassifizierung von Multiferroika (noch) nicht vorhanden ist. Für einen guten Überblick der Mechanismen und der Verbindung zwischen magnetischer und elektrischer Ordnung ist der Übersichtsartikel von Eerenstein *et al.* [44] geeignet.

Multiferroische Kopplung in LiCuVO_4

Im Spin $S = \frac{1}{2}$ Kettenkuprat LiCuVO_4 kann die ferroelektrische Polarisation durch externe Magnetfelder geschaltet werden [152]. Dies ist ein Prototyp eines multiferroischen Materials mit einer magnetischen Spiralstruktur, welches eine Spin-getriebene Ferroelektrizität hervorruft. Dies kann, wie oben erwähnt, entweder durch das Spin-Strom-Modell oder durch das Aufbrechen der zentrosymmetrischen Positionen der Ionen beschrieben werden. Interessanterweise würde beim Vorliegen eines Spin-Stroms die ferroelektrische Polarisation auf der Ladungsverschiebung der Elektronen basieren und müsste somit eigentlich der elektronischen Ferroelektrizität zugeordnet werden. Die Polarisation \vec{P} ist durch das Auftreten einer magnetischen Spiralstruktur folgendermaßen von der Propagation der Spinspirale \vec{Q} und dem Normalenvektor auf die Spirale \vec{e} abhängig [84, 133]:

$$\vec{P} \propto \vec{e} \times \vec{Q} \quad (3.2)$$

Wird die Spinspirale in einem externen Magnetfeld in eine andere Richtung ausgerichtet, sollte sich auch die Polarisationsrichtung ändern, da die Propagation der Spinspirale immer entlang der \vec{b} -Kristallrichtung erfolgt. Für genauere Details zur Spin- und Kristallstruktur sei auf Schrettle *et al.* [152] und die darin enthaltenen Referenzen verwiesen. Im Folgenden wird ein LiCuVO_4 Einkristall betrachtet, welcher ausgezeichnete Richtungen aufweist.

Bei $T = 2,5$ K zeigt die Permittivität ein frequenzunabhängiges lokales Maximum, welches durch Pyrostrommessung als Polarisation identifiziert wurde. Zudem wurde nachgewiesen, dass bei ca. $T = 2,5$ K eine langreichweitige magnetische Ordnung einsetzt [57]. In Abbildung 3.3 ist schematisch die Spinkonfiguration für $T < 2$ K als Funktion des angelegten äußeren Magnetfelds gezeigt. Der Winkel zwischen benachbarten Spins der Cu^{2+} -Ionen ($3d^9$ Konfiguration mit $S = \frac{1}{2}$) beträgt $83,6^\circ$. Bis zu einem kritischen Feld $H_1 \approx 2,5$ T liegt die Spirale in der \vec{ab} -Ebene. Daraus resultiert, dass der Normalenvektor \vec{e} parallel zur \vec{c} -Richtung orientiert ist und eine Polarisation in \vec{a} -Richtung erfolgt. Oberhalb von H_1 wird \vec{e} in Richtung des angelegten Feldes H ausgerichtet. Für $H_1 < H < H_2$ ergeben sich demnach drei verschiedene Fälle:

- $H \parallel \vec{c} \Rightarrow \vec{e} \parallel \vec{c}$: Die Richtung von \vec{e} ändert sich nicht und es ist eine Polarisation \vec{P} (nach Gleichung (3.2)) in \vec{a} -Richtung zu beobachten.
- $H \parallel \vec{b} \Rightarrow \vec{e} \parallel \vec{b}$: Die Propagation \vec{Q} der Spirale ist parallel zu \vec{e} ; somit verschwindet (nach Gleichung (3.2)) eine mögliche Polarisation.
- $H \parallel \vec{a} \Rightarrow \vec{e} \parallel \vec{a}$: Der Polarisationsvektor \vec{P} wird beim kritischen Feld H_1 von der \vec{a} - in \vec{c} -Richtung gedreht.

Übersteigt das angelegte Magnetfeld ein kritisches Feld $H_2 \approx 7,5$ T, so ergibt sich eine modularisierte kollineare Spinstruktur, bei der die Spinspirale und auch die Polarisation verschwindet. In Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld und Richtung, in der die Kapazität mittels dielektrischer Spektroskopie bestimmt wird, zeigt ϵ' bei tiefen Temperaturen ($T = 1,5$ K) den Verlauf in Abbildung 3.4. Die Stärke der Polarisation ist in LiCuVO_4 im Vergleich zu BaTiO_3 wesentlich geringer,

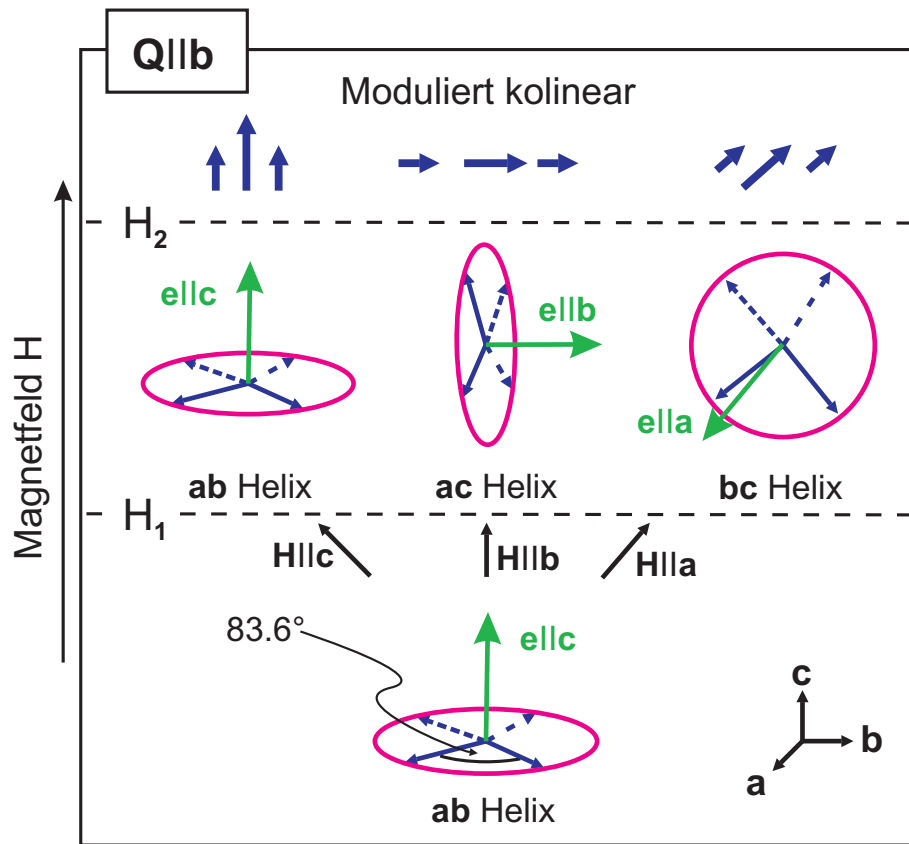


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Spinkonfiguration von LiCuVO_4 unterhalb der Ordnungstemperatur ($T < 2 \text{ K}$) als Funktion des äußeren angelegten Magnetfeldes. Es existieren zwei kritische Magnetfelder, welche mit H_1 , hier richtet sich der Normalenvektor \vec{e} parallel zum angelegten Feld H aus, und H_2 markiert sind. Oberhalb H_2 ändert sich die Spinstruktur in eine moduliert kollineare Spinstruktur, bei der keine Polarisation mehr auftritt [152].

so dass ϵ' keine kolossalen dielektrischen Werte erreicht. Allerdings ist, wie es normalerweise bei Ferroelektrika der Fall ist, bei Phasenübergängen ein Maximum in ϵ' vorhanden. Abbildungen 3.4 a–c weist diese Phasenübergänge auf, welche bei Betrachtung von $E \parallel \vec{a}$ und unterschiedlichen Richtungen des Magnetfeldes H , analog zur Diskussion der Abbildung 3.3, auftreten. Bei Betrachtung von ϵ' im Fall $E \parallel \vec{c}$ und $H \parallel \vec{a}$ sollten aufgrund der theoretischen Vorhersage, dass bei H_1 eine Polarisation in \vec{c} auftritt und bei H_2 wieder verschwindet, zwei Maxima vorhanden sein. In Abbildung 3.4 d lässt sich genau dieses beobachten. Weiterführende Untersuchungen mit Pyrostrommessungen ergaben, dass die Maxima von $\epsilon'(H)$ mit Änderungen der Polarisation verknüpft sind und somit der theoretischen Vorhersage entsprechen [133].

Anhand dieses Beispiels, welches keine kolossale dielektrische Konstante zeigt, wurde eine mögliche Kopplung von elektrischer und magnetischer Ordnung dargestellt. Solche Korrelationen lassen sich auf Materialien mit kolossaler dielektrischer Konstante übertragen, wie der folgende Abschnitt zeigt.

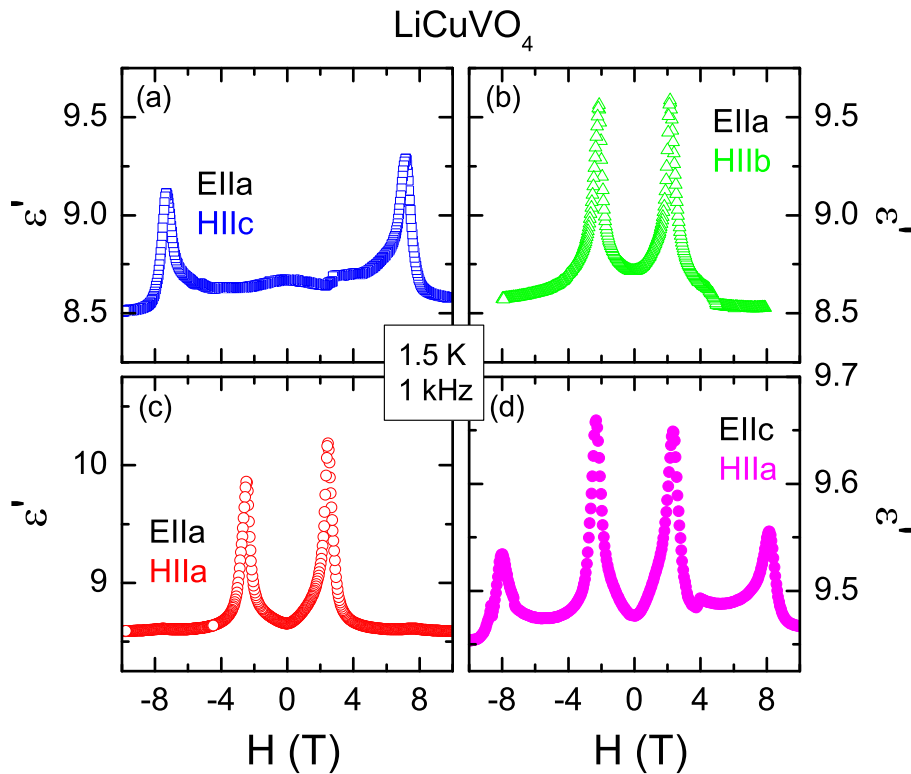


Abbildung 3.4: Magnetfeldabhängige Dielektrizitätskonstante ϵ' von LiCuVO_4 bei 1 kHz und 1,5 K. Die Messungen wurden für verschiedene Richtungen des elektrischen und magnetischen Feldes durchgeführt, wie es in (a–d) beschrieben ist [152].

Relaxor-Ferroelektrizität und kolossaler magnetokapazitiver Effekt in CdCr_2S_4

Ein höchst interessantes Material ist der Spinell CdCr_2S_4 , welches Relaxor-Ferroelektrizität und kolossale magnetokapazitive Kopplung bei ferromagnetischer Ordnung zeigt [70]. In diesem Fall kann von einem Multiferroikum gesprochen werden, da die ferroischen Ordnungen gekoppelt auftreten. Die Relaxor-Ferroelektrizität ist prinzipiell ein weiterer Spezialfall der Ferroelektrizität, welche einen „ausgeschmierten“ Phasenübergang zwischen paraelektrisch und ferroelektrisch aufweist und zudem stark frequenzabhängig ist. Diese Verteilung am Phasenübergang besagt, dass der Kristall seine ferroelektrischen Eigenschaften teilweise beim Übergang in die paraelektrische Phase beibehält. Ein Beispiel für ein solches Verhalten ist $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ und wurde von Levstik *et al.* [105] untersucht. Ein ähnliches Verhalten weist CdCr_2S_4 im Temperaturbereich von $100 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ auf, was allerdings noch zusätzlich durch eine auf einer Grenzflächenpolarisation (Beschreibung durch Maxwell-Wagner Relaxation) basierenden Relaxation überlagert ist. Der Funktionsmechanismus von Relaxor-Ferroelektrizität ist bis heute noch sehr unklar, daher soll auch hier nicht detailliert darauf eingegangen werden.

Ein viel wichtigeres Merkmal von CdCr_2S_4 , im Rahmen dieser Übersicht, ist die magnetokapazitive Eigenschaft bei gleichzeitigem Auftreten kolossaler dielektrischer Konstanten. Bei tie-

fen Temperaturen ($T < 100$ K) steigt die dielektrische Konstante $\epsilon'(T)$ sprunghaft an. Durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes lässt sich dieser Anstieg zu höheren Temperaturen hin verschieben. Die Variation der Präparation, wie beispielsweise Brom statt Chlor als Transportgas oder Sintern in Schwefel- oder Vakuumatmosphäre verändert die Leitfähigkeit, aber auch die Höhe der dielektrischen Konstante. Somit spielt die Präparation eine wichtige Rolle bei der Steuerung dieses Effekts.

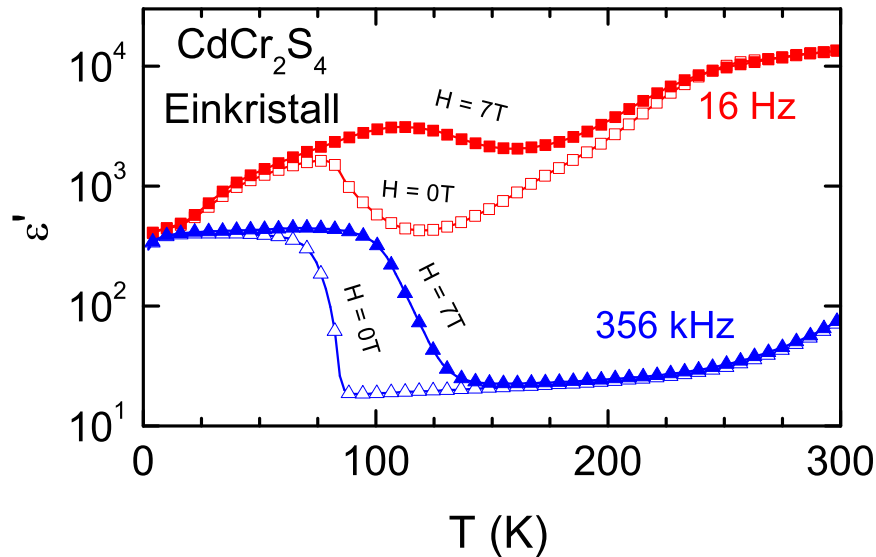


Abbildung 3.5: Temperaturabhängigkeit der Permittivität ϵ' eines CdCr_2S_4 Einkristalls für zwei ausgewählte Frequenzen ohne (offene Symbole) und mit angelegtem (geschlossene Symbole) Magnetfeld ($H = 7$ T) nach Krohns *et al.* [97].

In Abbildung 3.5 ist die dielektrische Konstante als Funktion der Temperatur für zwei Frequenzen eines CdCr_2S_4 Einkristalls gezeigt [97]. Die geschlossenen Symbole stellen die Messung mit externem Magnetfeld ($H = 7$ T), die offenen Symbole die Messung ohne Magnetfeld dar. Neben der relativ hohen dielektrischen Konstante $\epsilon' \approx 300$ des Maximums bei höheren Frequenzen (356 kHz-Kurve), wird bei niedrigeren Frequenzen (16 Hz-Kurve) diesem Feature noch eine Maxwell-Wagner Relaxation überlagert, so dass kolossale dielektrische Konstanten erreicht werden. Diese werden zudem durch das externe Magnetfeld beeinflusst. In der Publikation von Krohns *et al.* [97] ist gezeigt, dass der (intrinsische) magnetokapazitive Effekt sehr sensitiv auf die schon angesprochenen Präparationsbedingungen ist und somit den Spielraum für die Suche nach Schwefelspinellen mit hohen dielektrischen Konstanten, welche multifunktionale Eigenschaften aufweisen, erweitert.

3.3 AC-Leitfähigkeit

Ein weiterer Mechanismus zur Erzeugung kolossaler dielektrischer Konstanten basiert auf der ac-Leitfähigkeit, welche unter anderem schon in Abschnitt 2.1.5 besprochen wurde. Der Real- und

Imaginärteil der Permittivität sind via Kramers-Kronig Relation (Ein Beispiel für eine Kramers-Kronig Relation ist in Gleichung (4.22) gezeigt.) verknüpft, so dass eine frequenzabhängige ac-Leitfähigkeit die dielektrische Konstante beeinflussen kann. Ein phänomenologisches Modell für die Beschreibung dieser ac-Leitfähigkeit ist das in Abschnitt 2.1.5 erwähnte UDR-Verhalten. Der Einfluss der ac-Leitfähigkeit auf die komplexe Permittivität kann mit den Gleichungen (2.29) und (2.30) beschrieben und auch ein solches Verhalten in der Ersatzschaltbildanalyse (siehe Abschnitt 2.1.6) simuliert werden. Bei niedrigen Frequenzen divergiert, wie in Abbildung 2.5 gezeigt, die dielektrische Konstante mit einem Verhalten $\epsilon' \propto \nu^{(s-1)}$. Somit lassen sich auch kolossale dielektrische Konstanten – allerdings nur bei niedrigen Frequenzen – erzielen, welche stark frequenzabhängig sind und zudem auf einem Leitfähigkeitsmechanismus basieren. Letzteres limitiert wiederum aufgrund des hohen dielektrischen Verlustes eine mögliche Anwendbarkeit in elektronischen Schaltungen.

3.4 Maxwell-Wagner Relaxation

Eine Maxwell-Wagner (MW) Relaxation ist ein Mechanismus [126], welcher auf einem heterogenen Gemisch mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten basiert und dadurch zu einer scheinbaren kolossalen dielektrischen Konstante führen kann. In Kapitel 2.1.4 wurde schon auf dieses Prinzip eingegangen und mit dem Brickwork-Layer-Modell auf dreidimensionale Systeme erweitert. Im Folgenden werden Beispiele aufgezeigt, bei denen MW-Relaxationen kolossale dielektrische Konstanten erzeugen.

3.4.1 Blockierende Elektroden

Ein für die Anwendung wichtiger Mechanismus für die Erzeugung kolossaler dielektrischer Konstanten ist die *blockierende Elektrode*. Dieser Effekt tritt vor allem bei Flüssigkeiten mit frei beweglichen separierbaren Ladungen, wie beispielsweise gelöste Ionen, auf. Wird an diese Flüssigkeit ein elektrisches Wechselfeld angelegt, welches kleiner ist als die Zersetzungsspannung, so wandern die jeweiligen Ladungen bzw. Ionen zu den gegengepolten Elektroden. Da diese Ladungen bzw. Ionen allerdings nicht in die Elektroden eindringen können, bilden sich zwei Zonen unbeweglicher Ladungsträger. Diese nur wenige Molekül- bzw. Atomlagen dicke Schichten fungieren als Dielektrikum und ergeben zwei über das Elektrolyt in Serie geschaltete Kondensatoren, deren Energie elektrostatisch gespeichert ist. Die auf diesem Prinzip basierenden Doppelschichtkondensatoren erreichen sehr hohe Speicherdichten und werden daher unter anderem kommerziell als *UltraCaps*® oder *BoostCaps*® angeboten. Ein möglicher Einsatz dieser Technologie sind Hybridfahrzeuge wie in dem VDI-Bericht von Kötz *et al.* [99] diskutiert wurde. Mittlerweile sind unter anderem der MAN *Lion's City Hybrid* Bus als Serienfahrzeug mit dieser Technologie verfügbar.

Doch nicht nur in diesen kommerziell erhältlichen Kondensatoren spielt der Mechanismus der blockierenden Elektroden eine Rolle. Jede Materie, die eine gewisse Ionenleitfähigkeit aufweist,

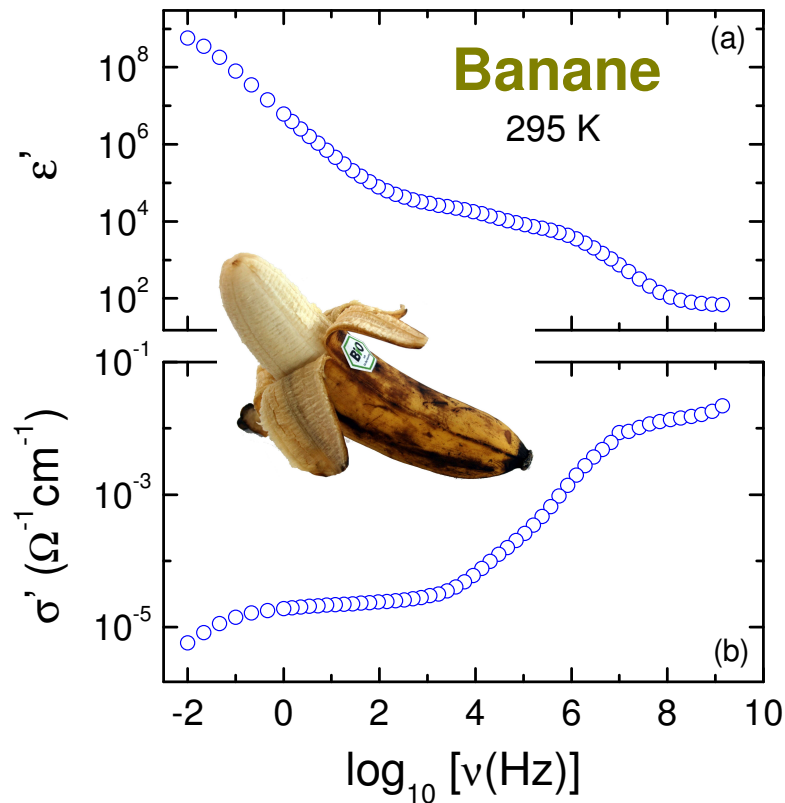


Abbildung 3.6: Frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante ϵ' (a) und Leitfähigkeit σ' (b) der Schale einer handelsüblichen Banane (*Musa Acuminata Colla*), welche im Einschub gezeigt ist [116].

kann einen solchen Effekt beinhalten. Ein Beispiel hierfür ist eine Banane⁸. In Abbildung 3.6 ist die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der Leitfähigkeit der Bananenschale einer handelsüblichen *Musa Acuminata Colla* gezeigt (nach Loidl *et al.* [116]). Da die Schale der Banane aus unterschiedlich großen Zellen besteht, welche unter anderem Wasser und Ionen enthalten, ist auch hier aufgrund von Ionenleitung der Effekt der blockierenden Elektroden zu erwarten. Dies ist deutlich am Anstieg der dielektrischen Konstante zu tiefen Frequenzen hin mit einem nicht ganz so deutlichen gleichzeitigen Abfall der Leitfähigkeit zu erkennen. Der Abfall der Leitfähigkeit (vgl. Abbildung 3.6 (b), $\sigma'(\nu = 0.01 \text{ Hz})$) basiert auf der Ausbildung der Zone unbeweglicher Ladungsträger, welche somit eine weitere Ionenleitung behindert. Der Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften dieser blockierenden Elektroden, welche als dünne „quasi“ isolierende Schichten angesehen werden können, lassen sich mit einer MW Polarisation beschreiben.

⁸Es ist hier für den Leser vielleicht etwas überraschend, den Effekt der *blockierenden Elektroden* anhand einer Bananenschale demonstriert zu bekommen. Dieses Experiment stellt gewissermaßen humorvoll die Wichtigkeit dielektrischer Messungen bei der Interpretation von Phänomenen, wie beispielsweise Ferroelektrizität, dar. Gerade bei der Messung der ferroelektrischen Hysterese muss darauf geachtet werden, dass keine parasitären Einflüsse, wie sie z. B. bei blockierenden Elektroden oder allgemeiner bei der Ausbildung von Grenzflächenpolarisationen vorkommen können, die Ursache des nichtlinearen Verhaltens in der feldabhängigen Polarisation sind. Für weitere Details sei hier auf Loidl *et al.* [116] und Scott [154] verwiesen.

Weiterhin weist die Banane verschiedene, für biologische Proben normale, Relaxationen auf (vgl. Abbildung 3.6, ν (≈ 1 kHz) und ν (≈ 10 MHz)). Auf dieses gehe ich hier allerdings nicht weiter ein.

3.4.2 Grenzflächenpolarisation

Neben dem Mechanismus der blockierenden Elektroden gibt es weitere Möglichkeiten, jetzt vornehmlich in Festkörpern, die in der Ausbildung dünner isolierender Schichten resultieren. Auf die Grenzflächenpolarisation in der Probe und an der Probenoberfläche wird an dieser Stelle nochmals genauer eingegangen, da dies für die Interpretation der Messdaten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme von großer Bedeutung ist.

Wie bereits erwähnt, werden kolossale dielektrische Konstanten bei ferroelektrischen Materialien nur in einem „kleinen“ Temperaturbereich um T_c erwartet. Gesucht sind allerdings Festkörper, welche über einen breiten Temperatur- und Frequenzbereich ein konstant hohes ϵ' aufweisen. In den letzten Jahren wurden verschiedene Systeme mit solchen Eigenschaften gefunden und untersucht. In dem zugehörigen dielektrischen Spektrum weisen diese Stoffe kolossale dielektrische Konstanten auf, wie bereits anhand von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in Abbildung 3.1 gezeigt wurde, welche auf einen moderaten Wert bei hohen Frequenzen und niedrigen Temperaturen hin abfallen. Dieser stufenförmige Abfall in ϵ' ist begleitet von einem lokalen Maximum im dielektrischen Verlust ϵ'' und weist somit das für eine Debye-Relaxation (siehe Abschnitt 2.1.3) typische Verhalten auf. Es ist mittlerweile weitgehend akzeptiert, dass in vielen solcher Systeme isolierende Grenzflächen auftreten und daher die Relaxation durch einen MW-Polarisationsmechanismus erklärt werden kann. Folglich sind die Ursachen für die Ausbildung der Grenzflächen sowie deren Lokalisierung im Fokus der Untersuchungen. Hier wird zwischen internen (in der Probe) und externen (an der Oberfläche der Probe) Grenzflächen unterschieden. Dies ist unter anderem auch für die Anwendbarkeit solcher Materialien wichtig, da hiervon eine mögliche Skalierung der Materialeigenschaften auf dünne Filme abhängt.

Interne Grenzflächen

Eine dünne isolierende interne Grenzfläche kann durch verschiedene Mechanismen in der Probe auftreten:

- **Korngrenzen:** Korngrenzen in keramischen Proben können als dünne isolierende Schicht wirken, wenn die Leitfähigkeit an den Korngrenzen, z. B. durch eine Verzerrung der Kristallstruktur, stark abnimmt.
- **Reduzierung bzw. Oxidierung von Kornoberflächen:** Durch reduzierende bzw. oxidierende Atmosphären während der Präparation lassen sich, je nach Exposition der Probe in der jeweiligen Atmosphäre, dünne isolierende Oberflächen der Körner erzeugen. Analog zu den kristallographischen Korngrenzen wirken diese in einem polykristallinen Material auch wie isolierende Schichten zwischen leitfähigen Körnern.

- **Zwillingsbildung:** Durch Bildung kristallographischer Zwillinge können systematisch Grenzschichten erzeugt werden, welche sich über den ganzen Kristall ausbreiten.
- **Ladungsordnung:** Die Ausbildung von Ladungsordnung, z. B. durch die Lokalisierung von Ladungsträgern bei mischvalenten Ionen, kann über einen Kristall verteilt Bereiche mit höherer und geringerer Leitfähigkeit verursachen.
- **Domänengrenzen:** Domänengrenzen spielen vor allem in ferroelektrischen Materialien eine Rolle. Diese separieren Regionen eines Kristalls mit unterschiedlich orientierten Polarisationsrichtungen. Zudem sind diese Domänengrenzen beweglich [187].

Es wird deutlich, dass viele unterschiedliche Mechanismen zu dünnen isolierenden Grenzflächen führen können, welche ihrerseits die dielektrischen Eigenschaften durch die Grenzflächenpolarisation signifikant beeinflussen. Die Ausbildung von Korngrenzen und die Reduzierung bzw. Oxidierung von Kornoberflächen sind die „klassischen“ internen Grenzflächen, welche auf einem extrinsischen Effekt beruhen. Diese Effekte kommen teilweise in kommerziell verfügbaren IBLK-Kondensatoren (vgl. Abschnitt 2.1.4) auf der Basis von $(\text{Ba,Sr})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ Keramiken (BSTZ) zur Anwendung. Dabei wird ausgenutzt, dass viele ATiO_3 Oxide (mit $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ oder Ba) in reduzierender Atmosphäre geringe Mengen an Sauerstoff verlieren. Hierdurch erhöht sich die Leitfähigkeit der ursprünglich isolierenden Substanzen deutlich. Mit Durchführung einer gezielten Reoxidierung lassen sich dünne isolierende Kornoberflächen erzeugen. Diese Technik erlaubt die Herstellung von BSTZ-Kondensatoren in verschiedenen Spezifikationen (z. B. Z5U⁹) mit $\epsilon' \approx 10^4 - 10^5$ [191].

Die Zwillingsbildung, Ladungsordnung und Domänengrenzen sind dagegen im eigentlichen Sinne keine extrinsischen Effekte, da diese Effekte direkt aus der Kristallstruktur bzw. Domänenstruktur resultieren und somit „quasi“ intrinsisch sind. Bisher ist jedoch keine MW-Polarisation und damit auch keine daraus resultierende kolossale Dielektrizitätskonstante eindeutig auf einen dieser Effekte zurückgeführt worden. Die Ladungsordnung wird allerdings für LuFe_2O_4 als mögliche Ursache für die beobachtete kolossale dielektrische Konstante diskutiert [75].

Externe Grenzflächen

Nicht nur die erwähnten internen Grenzflächen führen zu scheinbar kolossalen dielektrischen Konstanten, sondern auch Grenzflächen, die an der Probenoberfläche auftreten können:

- **Schottkydiode:** Wird eine halbleitende Probe mit einem Metall in Kontakt gebracht, so kann sich im Halbleiter eine dünne Grenzschicht ausbilden, welche fast vollständig von Ladungsträgern entleert ist. Diese Verarmungsschicht beruht auf der Anpassung der Fermi-niveaus und der damit verbundenen Bandverbiegung im Halbleiter. Das Anlegen einer

⁹Diese Keramiken werden der EIA (*Electronics Industries Association*) Klasse II zugeordnet. Für Z5U darf im Temperaturbereich von +10°C (Z) bis +85°C (5) die Veränderung der Kapazität im Bereich von +22% bis -56% (U) liegen.

Spannung ermöglicht diesen Effekt als Gleichrichterdiode zu verwenden. Daher wird dies als Schottky-Diode¹⁰ bezeichnet [87].

- **Nichtstöchiometrische Oberflächenschicht:** Analog zu der Reduzierung bzw. Oxidierung von Kornoberflächen bei internen Grenzflächen, kann dies auch an der Oberfläche einer polykristallinen Probe auftreten und zu einer dünnen isolierenden Oberflächenschicht führen.
- **Metall-Isolator-Halbleiter Diode:** Analog zur Schottky-Diode kommt es trotz einer dünnen isolierenden Schicht zwischen Halbleiter und Metall beim Anlegen einer Spannung zu einer Verarmungszone im Halbleiter. Die Isolatorgrenzschicht kann hierbei, z. B. durch eine nichtstöchiometrische Probenoberfläche, hervorgerufen werden. In diesem Fall stellt die Metall-Isolator-Halbleiter Diode eine Kombination der beiden vorangegangenen Effekte dar. Weiterhin können durch das Auftreten von Isolationschicht und Verarmungszone auch zwei Grenzflächenpolarisationen auftreten.

In der Arbeit von Lunkenheimer *et al.* [119] wurde bei einer Vielzahl von Systemen (z. B. $\text{CdF}_2\text{:In}$ oder LaMnO_3) das Auftreten dieser externen Grenzschichten nachgewiesen, die dielektrischen Eigenschaften (nur das kolossale ϵ' betreffend) mit MW-Polarisationen erklärt und durch Ersatzschaltkreise (siehe Abschnitt 2.1.6) die Messdaten gefittet. Um die Ursache der MW-Relaxation auf interne oder externe Grenzschichten zurückführen zu können, ist eine gezielte Variation, wie beispielsweise die Änderung der Probengeometrie oder unterschiedliche Metallkontakt-Konfiguration, notwendig. Durch eine mögliche Veränderung bzw. eine „Nicht“-Veränderung des dielektrischen Spektrums lässt sich hieraus auf externe oder interne Grenzflächen schließen. An $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ und $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ werden diese Mechanismen im Rahmen dieser Arbeit detailliert diskutiert.

3.5 Metall-Isolator Übergang

Die Arbeiten von Hess *et al.* [72] und Rosenbaum *et al.* [147] demonstrieren eine divergierende dielektrische Konstante bei der Annäherung an den Metall-Isolator (M-I) Übergang in Phosphordotiertem Silizium. Für das Auftreten einer solchen dielektrischen Katastrophe, d. h. eine divergierende Dielektrizitätskonstante am M-I Übergang, wurden unter anderem von Mott [134] verschiedene Erklärungen geliefert, welche allerdings nicht im Rahmen dieser Übersicht diskutiert werden. Vielmehr ist interessant, dass bisher nur in wenigen Systemen ein solches Verhalten nachgewiesen wurde, obwohl eine solche Divergenz in ϵ' (von der isolierenden Seite her kommend) ein wichtiges Kriterium für einen M-I Übergang darstellt. Gerade in Übergangsmetalloxiden mit M-I Übergang ist jedoch der Nachweis einer kolossalen dielektrischen Konstante schwierig, da einerseits die Annäherung an den M-I Übergang, z. B. durch Dotieren, aufwendig ist. Andererseits können durch die halbleitenden Eigenschaften der Proben die im Kapitel 3.4 erwähnten Maxwell-Wagner Relaxationen, die eine Größenordnung von $\epsilon' \approx 10^5$ erreichen, die Divergenz in ϵ' überlagern. Weiterhin muss auch eine mögliche ac-Leitfähigkeit und deren Beitrag zum Realteil der

¹⁰Benannt nach dem deutschen Physiker Walter Schottky.

Permittivität berücksichtigt werden. Ein Beispiel für ein Übergangsmetalloxid mit M-I Übergang ist $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.2$) [122].

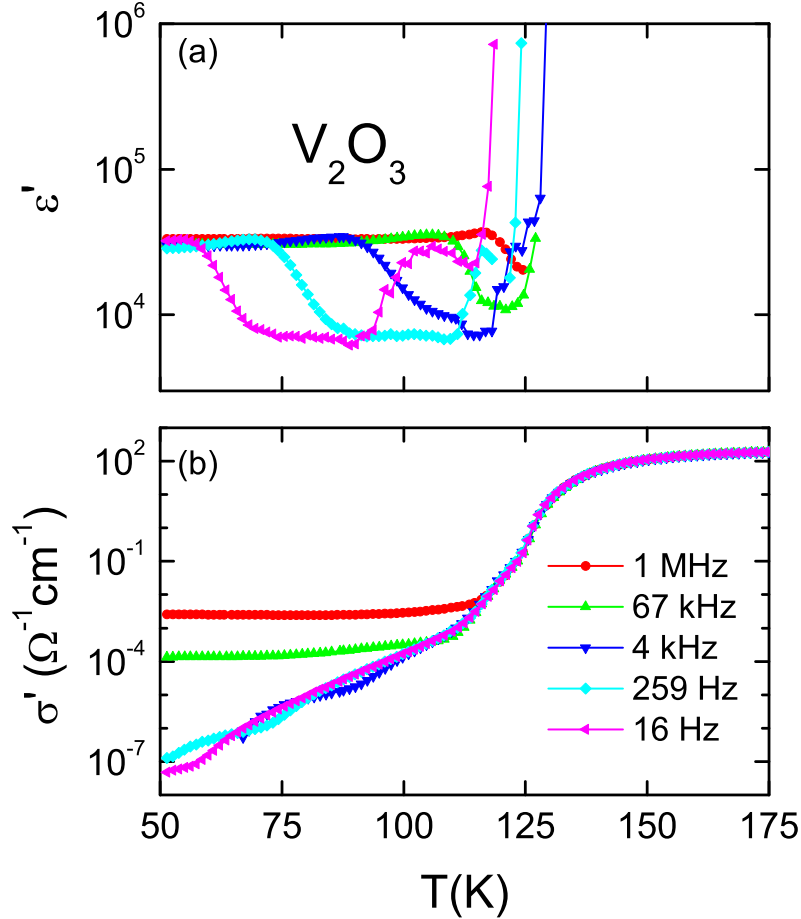


Abbildung 3.7: Temperaturabhängige Dielektrizitätskonstante ϵ' (a) und Leitfähigkeit σ' (b) eines dünnen V_2O_3 Films für verschiedene Frequenzen, welcher einen M-I Übergang bei ca. 125 K aufweist.

Auch V_2O_3 zeigt einen solchen M-I Übergang. Allerdings ist die Kristallverzerrung (im stöchiometrischen Bulk) an diesem Übergang so stark, dass an einer Bulk-Probe keine dielektrische Spektroskopie (es treten am M-I-Übergang Risse in der Probe auf) durchgeführt werden kann. Ein möglicher Ausweg stellt die Analyse eines dünnen Films dar, welcher die wirkenden Kräfte besser kompensiert. Abbildung 3.7 zeigt ein im Rahmen dieser Arbeit gemessenes dielektrisches Spektrum an einem von J. Kündel (Experimentalphysik II der Universität Augsburg) synthetisierten V_2O_3 Film. Die Absolutwerte mit $\epsilon' \approx 10^4 - 10^5$ sind außergewöhnlich hoch im halbleitenden Zustand der Probe (für $T < 125$ K). Eine mögliche Ursache für diese hohen Werte ist das Auftreten einer MW-Relaxation in diesem Bereich, wobei der frequenzabhängige stufenförmige Anstieg zu tieferen Temperaturen (vgl. 259 Hz-Kurve Anstieg von ϵ' (90 K) $\approx 8 \times 10^3$ auf ϵ' (70 K) $\approx 3 \times 10^4$ in Abbildung 3.7 (a)) noch ungeklärt ist.

Eine weitere interessante Anomalie am M-I Übergang weist die Leitfähigkeit σ' (siehe Abbildung 3.7 (b)) mit einem frequenzunabhängigen Abfall bei $T \approx 125$ K um 3 – 4 Größenordnungen

auf. Die Dielektrizitätskonstante ϵ' divergiert zudem in der Nähe dieses M-I Übergangs. Allerdings zeigt der Beginn dieser Divergenz in ϵ' eine Frequenzabhängigkeit. Es ist daher nach wie vor ungeklärt, ob diese Divergenz auf dem M-I Übergang beruht oder durch parasitäre Effekte zustande kommt.

Obwohl der M-I Übergang bislang nur schwer für die dielektrische Spektroskopie zugänglich ist, wird doch angenommen, dass eine Divergenz in ϵ' und somit eine kolossale dielektrische Konstante vorliegt. Die Anwendbarkeit als kapazitives Element ist allerdings mehr als fraglich, da in allen bisher untersuchten Proben die Leitfähigkeit und daher auch der dielektrische Verlust sehr hoch sind.

3.6 Ladungsdichtewellen

In der modernen Festkörperphysik spielen auch eindimensionale Systeme eine bedeutende Rolle. Die Peierls-Instabilität [87, 140] linearer Metalle führt unter anderem zu einem Metall-Isolator Übergang, welcher, wie im vorherigen Abschnitt 3.5 erwähnt, auch in hohen dielektrischen Konstanten resultieren kann. Weiterhin wurden in eindimensionalen Systemen Ladungsdichtewellen (*Charge-Density-Wave* (CDW)) beobachtet [59]. Diese Systeme, z. B. $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$ [166] oder $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$ [23], weisen die höchsten „intrinsischen“ dielektrischen Konstanten mit $\epsilon' \approx 10^5 - 10^6$ in der CDW-Phase im kHz – MHz Bereich auf. Weiterhin existiert bei höheren Frequenzen (GHz Regime) eine Resonanz, die ein solches Maximum in der Permittivität hervorruft. Der Fokus hier liegt allerdings auf der Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften im Audio- bzw. Radiofrequenzbereich. Wie kommt es zu so einer dielektrischen Antwort, welche zu $\epsilon' \approx 10^5$ führt? Littlewood [111] erklärte dieses Phänomen mit einem Modell, das den Abschirmeffekt freier Ladungsträger und die zufällige Anordnung von Verunreinigungen berücksichtigt, welche zu einer lokalen Behinderung einer gleitenden Ladungsdichtewelle führen können.

Am Beispiel von $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$, welches ein ladungsgeordneter Halbleiter bei Raumtemperatur ist, soll anschaulich dieses Modell erklärt werden. Abbildung 3.8 zeigt die temperaturabhängige dielektrische Konstante für verschiedene Frequenzen (10 mHz – 100 MHz) nach Staresinic *et al.* [166]. Die Dielektrizitätskonstante $\epsilon'(T)$ steigt mit sinkender Temperatur an und erreicht ein Maximum von 10^5 zwischen 100 K und 200 K. Nimmt die Temperatur weiter ab, so fällt ϵ' auf einen Wert unter 100. Für Frequenzen oberhalb von 100 kHz wird das Maximum, welches für die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_s bei ca. 160 K liegt, nicht mehr erreicht, sondern ϵ' fällt bereits vorher auf den niedrigeren Wert ab (vgl. Abbildung 3.8; Maximum der ϵ' (10 MHz)-Kurve bei ca. 200 K und $\epsilon'_{\text{max}}(10 \text{ MHz}) \approx 9 \times 10^3$). Die hohe dielektrische Konstante beruht auf der kollektiven Verschiebung der Ladungen einer CDW, welche dadurch eine hohe elektrische Polarisierung aufweist.

Bildlich gesprochen bedeutet dies, dass eine „Ladungswolke“, d. h. kein einzelner Ladungsträger, über ein Potentialgebirge¹¹ gleitet. Kommt es durch Verunreinigungen im Kristall zu Unregelmäßigkeiten im Potentialgebirge, so kann die CDW damit wechselwirken, d. h. die CDW wird

¹¹Hiermit ist ein gleichmäßiges Mehrfachmuldenpotential gemeint, welches auf der Peierls-Instabilität beruht.

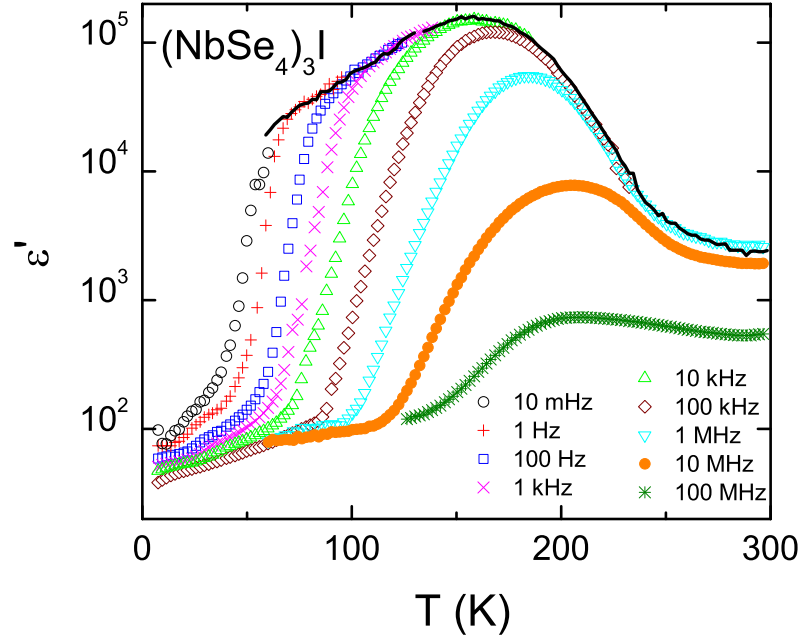


Abbildung 3.8: Temperaturabhängige Dielektrizitätskonstante ϵ' für verschiedene Frequenzen aus der Arbeit von Staresinic *et al.* [166]. Die durchgezogene Linie repräsentiert die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_s , welche durch Analyse der frequenzabhängigen Daten ermittelt wird (siehe Abbildung 2 in der Arbeit von Staresinic *et al.* [166]).

„gepinnt“¹². Die Wechselwirkungsenergie führt zu einer bestimmten Pinningenergie E_{pin} (meist in der Größenordnung $E_{\text{pin}} \approx 10^{-4}$ eV, welche ungefähr einer Kreisfrequenz von $\omega_{\text{pin}} \approx 10^{11}$ Hz entspricht) [59], die stark von der Anzahl der Verunreinigungen abhängt. Wird ein elektrisches Wechselfeld in der Größenordnung der Pinningfrequenz ω_{pin} angelegt, ergibt sich die angesprochene Resonanz in ϵ' . Allerdings kann hiermit nicht die dielektrische Antwort im „niederfrequenten“ Bereich erklärt werden. In diesem Bereich spielen zusätzlich freie Ladungsträger eine bedeutende Rolle. Diese können Potentialunregelmäßigkeiten gegenüber der CDW abschirmen, wobei die elektrische Polarisation, verursacht durch die longitudinale kollektive Bewegung der CDW im elektrischen Wechselfeld, ansteigt.

¹²Anschaulich bedeutet dies, dass bei $\omega < \omega_{\text{pin}}$ die gleitenden CDW's eine Barriere sehen.

4 Experimentelle Details

Im Folgenden werden die experimentellen Details beschrieben. Zunächst werden die verwendeten Geräte und Messtechniken vorgestellt, sowie auf die Messgrößen eingegangen. Diese Arbeit ist hierbei geprägt von der dielektrischen Spektroskopie in einem breiten Frequenzbereich (1 Hz – 3 GHz). Zusätzlich liefern die Ergebnisse der Spektroskopie im quasi-optischen und optischen Frequenzbereich wichtige Informationen, die zum Verständnis der beobachteten Phänomene der untersuchten Proben beitragen. Anschließend gehe ich auf die Probenherstellung und die Kontaktierung für die verschiedenen Messungen ein. Da aber auch die Ferroelektrizität eine bedeutende Rolle für die Erzeugung kolossaler dielektrischer Konstanten spielen kann (siehe Abschnitte 2.1.7 und 3.2), ist diese Methode zur Messung der feldabhängigen Polarisierung dargestellt.

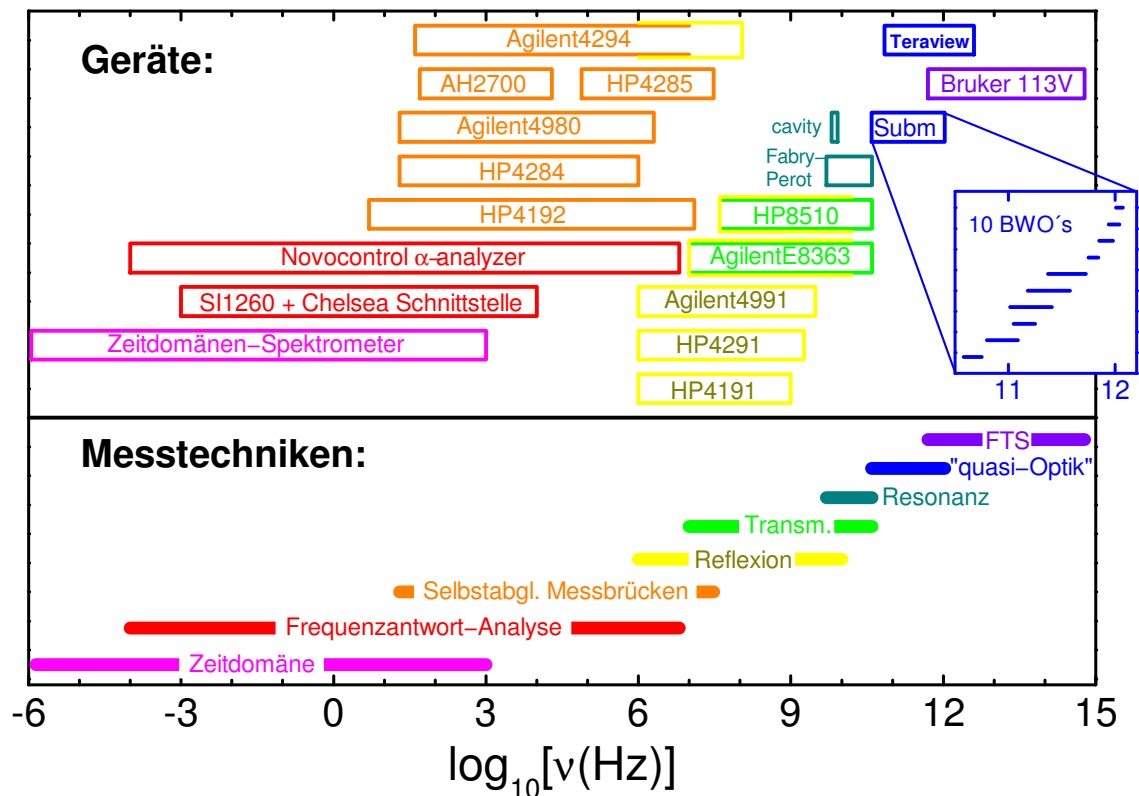


Abbildung 4.1: Verschiedene Messtechniken mit den dazugehörigen Messgeräten, welche fast lückenlos den Frequenzbereich von μHz – PHz abdecken. Somit lassen sich Proben in einem Bereich über 21 Frequenzdekaden, z. B. hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften, untersuchen [118, 151].

4.1 Breitbandige dielektrische Spektroskopie

4.1.1 Messtechniken und Geräte

Für die dielektrische Spektroskopie steht eine große Auswahl an Messgeräten zur Verfügung, welche durch verschiedene Messtechniken einen großen Frequenzbereich – 21 Frequenzdekaden von 10^{-6} Hz bis 10^{15} Hz – abdecken. In Abbildung 4.1 sind die verschiedenen Geräte und Techniken gezeigt. Der wichtigste Bereich für die Anwendung von Materialien mit kolossalen dielektrischen Konstanten erstreckt sich von MHz bis einige GHz (siehe Abschnitt 3.1). Für die Messungen kamen daher vor allem die Niederfrequenz-¹ und die Hochfrequenztechnik² zum Einsatz. Für die Untersuchung der phononischen und elektronischen Beiträge wurde auch im quasi-optischen Bereich und mittels Fourier-Infrarot-Spektroskopie gemessen.

Die Kombination von verschiedenen Kryo- (z. B. Heliumbadkryostat, Kompressionskältemaschine) und Heizsystemen (z. B. verschiedene Öfen, Stickstoffgaskryostat) ermöglichte mit vielen dieser Messmethoden einen breiten Temperaturbereich abzudecken, so dass auch die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften bestimmt werden konnte. Weiterhin bestand die Möglichkeit, Magnetfelder mit bis zu $H = 12$ T bei Niederfrequenzmessung anzulegen, um mögliche Korrelationen der elektronischen mit den magnetischen Eigenschaften zu untersuchen.

Niederfrequenz

Im Frequenzbereich von $3 \mu\text{Hz}$ – 10 MHz, dem sogenannten Niederfrequenzbereich, wurden hauptsächlich folgende Geräte verwendet:

- Alpha-A High Performance Frequency Analyzer von NOVOCONTROL TECHNOLOGIES (Frequenzbereich: $3 \mu\text{Hz}$ – 10 MHz)
- High-Precision-LCR-Meter HP 4284A von HEWLETT PACKARD (Frequenzbereich: 20 Hz – 1 MHz)

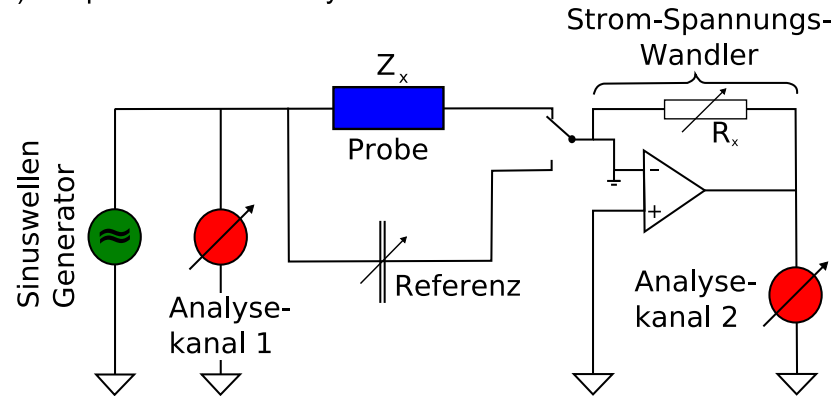
Zwei verschiedene Techniken stehen zur Verfügung: Die Frequenzantwort-Analyse („Alpha Analyzer“) [137] und die selbstabgleichende Messbrücke („HP 4284A“) [4], bei denen jeweils der Leitwert und die Kapazität der Proben direkt gemessen werden. Dazu wird auf den möglichst planparallelen Seiten idealerweise zylindrischer Proben ein Metall (hier: meist Silber bzw. Gold; siehe Abschnitt 4.5) aufgebracht. Diese Methode ist die sogenannte „Sandwich“-Kontaktierung. Weicht die Geometrie stark von einem idealen Plattenkondensator ab, so kann eine Probe auch *coplanar*, d. h. in der Ebene, kontaktiert werden. Diese Methode – „Coplanare“-Kontaktierung – wird bei dünnen Filmen mit isolierendem Substrat angewendet. Da zwei Analysekanäle zur Verfügung stehen, erfolgen die meisten Messungen mit einer Pseudo-Vierpunkt-Kontaktierung der Proben, bei der U^- und I^- sowie U^+ und I^+ jeweils direkt an der Probe, d. h. auf dem Metallkontakt,

¹Mit der Bezeichnung „Niederfrequenz“ sind im Rahmen dieser Arbeit Frequenzen im Bereich von $3 \mu\text{Hz}$ bis 10 MHz gemeint.

²Ergänzend zur Niederfrequenz ist mit der „Hochfrequenz“ der Frequenzbereich von 1 MHz bis 3 GHz bezeichnet.

kurzgeschlossen werden. Dies dient zur Verringerung von parasitären Effekten der verwendeten Kabel, über welche die Proben mit den Analysekanälen der Geräte verbunden sind.

(a) Frequenz-Antwort Analyse



(b) Selbstabgleichende Messbrücke

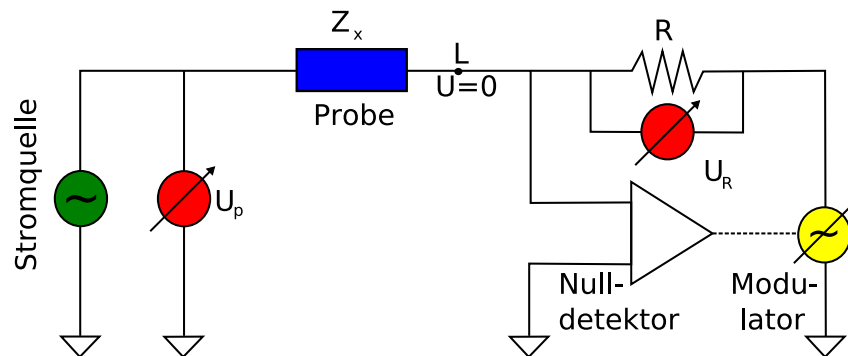


Abbildung 4.2: Schematische Schaltbilder der Frequenzantwort-Analyse des Alpha-A Analyzers (a) [137] und des automatischen Brückenabgleichs des HP4284A LCR-Meters (b) [4].

In Abbildung 4.2 (a) ist der Schaltkreis zur Frequenzantwort-Analyse gezeigt. Die wesentlichen Bestandteile sind ein Sinuswellengenerator, zwei Analysekanäle, eine virtuelle Erde und die Beipass-Schaltung einer Referenz. Ein Sinuswellengenerator erzeugt eine Wechselspannung (variable Frequenz) an der Probe. Mit einem Lock-In ähnlichen Prinzip können die an der Probe abfallende Spannung und Strom direkt mit den zwei Analysekanälen gemessen werden. Diese beiden Analysekanäle detektieren die Antwort auf das angelegte Wechselfeld, wobei der erste die abfallende Spannung und der zweite mittels eines Strom-Spannungs-Wandlers den Strom misst. Um parasitäre Einflüsse von Kabeln zu vermeiden, befindet sich der Strom-Spannungs-Wandler in einem vorgelagerten Gerät. Dies dient dazu, die Messapparatur möglichst nahe an der Probe zu platzieren. Zusätzlich ermöglicht ein eingebauter Referenzkondensator nach jeder Messung der Probe eine sogenannte „Online Kalibration“, um die Messgenauigkeit zu erhöhen. Aus Strom und Spannung zusammen mit der Phaseninformation wird der komplexe Widerstand bestimmt,

welcher mittels der Probengeometrie in die komplexe dielektrische Permittivität ϵ^* und/oder die komplexe Leitfähigkeit σ^* umgerechnet werden kann.

Das Messprinzip der selbstabgleichenden Messbrücken basiert auf dem Prinzip des automatischen Brückenabgleichs in Kombination mit einem Vierpolverfahren [4]. In Abbildung 4.2 (b) ist der Aufbau einer solchen Schaltung skizziert. Zur Bestimmung der Impedanz erzeugt ein Frequenzgenerator die notwendige Wechselspannung an der Probe. Zur Bestimmung des Stroms, welcher an der Probe hervorgerufen wird, kommt ein automatischer Brückenabgleich zur Anwendung. Es wird daher mit Hilfe eines Nulldetektors und eines Modulators an dem in Serie geschalteten Widerstand R eine Gegenspannung angelegt, deren Phase und Amplitude „*automatisch*“ so justiert werden, dass der Stromfluss durch die Probe und am Widerstand R entgegengesetzt gleich ist. Am Punkt L entsteht somit ein virtuelles Nullpotential, so dass die gesamte Spannung bei U_p abfällt. Weiterhin wird die am Widerstand R abfallende Spannung detektiert. Zusammen mit der Phaseninformation lässt sich daraus der komplexe Widerstand mit $Z = U_p \frac{R}{U_R}$ bestimmen. Mit den Formeln in Abschnitt 4.1.2 werden wiederum die gewünschten Größen aus dem komplexen Widerstand berechnet.

Hochfrequenz

Die „Hochfrequenz“ – gemeint sind Frequenzen zwischen 1 MHz und 3 GHz – ist ein Messbereich, der durch koaxiale Reflexion zugänglich ist. Hierfür wurde ein Agilent E4991A – RF Impedance / Material Analyzer von AGILENT TECHNOLOGIES (Frequenzbereich: 1 MHz – 3 GHz) verwendet.

Im Gegensatz zu der Niederfrequenztechnik wird hier das Signal in den verwendeten Koaxialleitungen zwischen Innen- und Außenleiter transportiert. Somit werden Leitungsverluste im MHz-Bereich, welche bei der Niederfrequenztechnik auftreten, vermieden. Für das Verständnis dieser Koaxialleiter-Technik wird an dieser Stelle kurz auf den *Streuparameter* (S-Parameter) nach Käs und Pauli [98] verwiesen. Hiermit lassen sich Netzwerke für die Mikrowellentechnik berechnen. Als Beispiel wird eine einzelne Koaxialleitung mit zwei Enden betrachtet, welche mit dem in Abbildung 4.3 gezeigten Ersatzschaltbild beschrieben werden kann. Bei diesem Aufbau lassen sich die austretenden Wellenamplituden b_n mit den eintretenden a_n folgendermaßen über die Streumatrix \mathbf{S} verknüpfen [139]:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Die einzelnen Elemente dieser Matrix sind die erwähnten S-Parameter. Unter der Annahme, dass die linke Seite sowohl Quelle, als auch Detektor und die rechte Seite nur Detektor seien, verschwindet a_2 vollständig. Aus der Gleichung (4.1) folgt damit:

$$S_{21} = \frac{b_2}{a_1} \quad \text{bzw.} \quad S_{11} = \frac{b_1}{a_1} \quad (4.2)$$

Als Transmissionsfaktor wird S_{21} und S_{11} als Reflexionsfaktor bezeichnet.

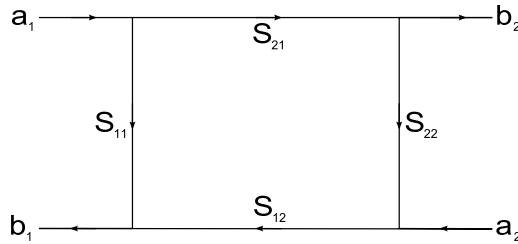


Abbildung 4.3: Ersatzschaltbild mit S-Parametern für eine einzelne Koaxialleitung.

Das Ersatzschaltbild des Messaufbaus mit den zugehörigen S-Parametern ist wesentlich komplizierter als das dieser einzelnen Koaxialleitung. Im Prinzip wird bei der Bestimmung der koaxialen Reflexion einer Probe diese auf das Ende einer Koaxialleitung mit Hilfe eines speziellen Halters platziert. Dieser Probenhalter besteht aus einem Hohlzylinder (Messing) und einem genau eingepassten Stempel (Messing), welcher durch eine Feder leicht auf die Probe drückt. Wie der Abbildung 4.4 entnommen werden kann, überbrückt die Probe den Innen- und Außenleiter der Koaxialleitung. Eine durch das Messgerät erzeugte elektromagnetische Welle läuft somit über die Koaxialleitung zur Probe, wird dort reflektiert und anschließend im Messgerät wieder detektiert. Es ergibt sich mit der charakteristischen Impedanz Z_0 des Messaufbaus (bei den verwendeten Aufbauten: $Z_0 = 50 \, \Omega$) folgender Zusammenhang zwischen gemessenem komplexen Reflexionskoeffizienten Γ und der komplexen Probenimpedanz Z :

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \quad (4.3)$$

Eine Alternative zu dieser direkten Bestimmung des Reflexionskoeffizienten ist das sogenannte V/I -Multiplexing-Verfahren. Hierbei wird die Spannung und der Strom an der Probe direkt gemessen und diese Werte über ein Multiplexing-Verfahren mit dem Signal einer in Reihe geschalteten Referenzimpedanz verglichen. Aus diesen Größen lässt sich auch der komplexe Widerstand der Probe bestimmen [4].

Die schon oben angesprochenen Leitungsverluste treten bei höheren Frequenzen noch deutlicher in Erscheinung. Bei der Propagation der Welle durch den Messaufbau entstehen dabei Phasenverschiebungen und zusätzliche Reflexionen (z. B. an der Schnittstelle zwischen Steckern). Für die Korrektur dieser Effekte, welche mit den S-Parametern beschrieben werden können, wird eine Kalibration des Aufbaus mit den Kalibrationsmodulen ($0 \, \Omega$, $0 \, S$, $50 \, \Omega$ und optional einem verlustarmen Kondensator) durchgeführt. Mit Hilfe dieser Kalibration lassen sich die S-Parameter bis zum Probenhalter (ohne den Probenhalter) bestimmen [136]. Um eine noch bessere Messgenauigkeit zu erzielen, können Streukapazität und Induktivität resultierend aus Probenhalter und Probengeometrie kompensiert werden. Dazu wird zunächst das Signal eines Kurzschlusses gemessen (mit einem Metallstück in Probengeometrie, welches anstatt der Probe in den Halter eingebaut wird), da bei hohen Frequenzen eine Induktivität durch den Probenhalter und die Probengeometrie aufgrund des „Abschlusses“ der Koaxialleitung oberhalb der Kalibrierungsebene auftreten können. Anschließend steht noch eine „Luftmessung“ an, d. h. der Stempel berührt (ohne Probe oder Metallstück) den Innenleiter nicht. Dies simuliert einen offenen Abschluss, der Beiträge von

Streukapazität (z. B. bei Proben, welche im Durchmesser so groß sind, dass diese nahezu den Außenleiter berühren) berücksichtigt. Aus der Kombination von Kalibration und Kompensation folgt eine hohe Messgenauigkeit. Die Integration eines solchen Aufbaus in ein Heiz- bzw. Kryosystem ist mit viel „Know-How“ verbunden und wird detailliert von Böhmer *et al.* [13] beschrieben.

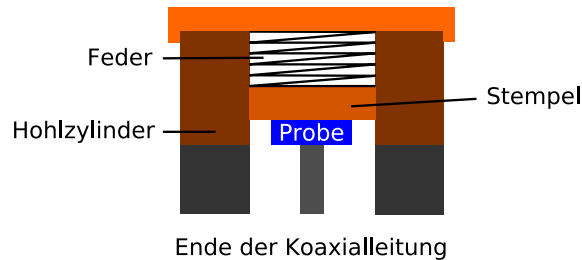


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des verwendeten Hochfrequenz-Probenhalters im Querschnitt [118].

Submillimeter

Um im Frequenzbereich zwischen der koaxialen Reflexion und der Fourier-Infrarot-Spektroskopie zu messen, kam ein quasi-optisches Spektrometer (Mach-Zehnder Aufbau) zum Einsatz (Frequenzbereich: 60 GHz – 1,4 THz) [181, 182]. „*Backward-Wave-Oszillatoren*“ (BWO) generieren eine elektromagnetische Welle, indem ein erzeugter Elektronenstrahl (Beschleunigungsspannung einige kV zwischen Anode und Kathode) in einem Magnetfeld fokussiert und durch eine kammähnliche Elektrode (Bremsystem) in kleinere Elektronenpakete aufgeteilt wird. Diese werden zu einer Anode hin beschleunigt. Aufgrund der Beschleunigung und Abbremsung der Elektronenpakete strahlt eine Rückwärtswelle (\rightarrow *Backward-Wave*) ab, deren Frequenz mit der Anodenspannung variiert. Die Bandbreite eines einzelnen BWO's ist durch den Wellenleiter stark limitiert, so dass zur Abdeckung des angesprochenen Frequenzbereichs verschiedene BWO's zum Einsatz kommen können (siehe Einschub in Abbildung 4.1). Die generierte Welle wird anschließend mit Spiegeln, Polarisatoren und Teflonlinsen auf die Probe fokussiert. Dabei kann sowohl die Transmission als auch die Reflexion bestimmt werden. Zur Phasenmessung lässt sich mit Strahlteiler die Welle in einen Referenz- und einen Messstrahl aufteilen. Passt man die Weglänge des Referenzstrahls derart an, dass destruktive Interferenz bei der Zusammenführung beider Wellen entsteht, so kann die Phasenverschiebung durch das Probenmaterial detektiert werden. Aus den erhaltenen Größen lassen sich alle relevanten Werte berechnen. Ein großer Vorteil dieser Technik ist die direkte und kontaktlose Bestimmung der Absolutwerte der dielektrischen Konstante.

Fourier Transform Spektrometer

Die optische Spektroskopie ist eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung struktureller und elektronischer Eigenschaften von Festkörpern. Üblicherweise werden die Frequenzen in der opti-

schen Spektroskopie in inversen Zentimetern angegeben.³ Für den im Rahmen dieser Arbeit erforderlichen Frequenzbereich von 150 GHz bis 1,2 PHz, welcher in nahen (NIR), mittleren (MIR) und fernen (FIR) infraroten Bereich eingeteilt wird, standen folgende Fourier-Transform-Spektrometer zur Verfügung:

- BRUKER Fourier-Transform Spektrometer IFS 113v (5 cm^{-1} bis 12000 cm^{-1}); Verwendung im MIR und FIR Bereich
- BRUKER Fourier-Transform Spektrometer IFS 66v/S (500 cm^{-1} bis 42000 cm^{-1}); Verwendung im NIR und MIR Bereich

Die Kombination von verschiedenen Strahlungsquellen (Hg-Hochdrucklampe, Global- und Wolframlampen) und unterschiedlichen Detektoren (z. B. Silizium oder Germanium Bolometer als thermischer Detektor, Triglycinsulfat als pyroelektrischer Detektor, oder MCT als Quantendetektor) erlaubt eine genaue Analyse der elektronischen und strukturellen Eigenschaften eines Festkörpers durch die optische Spektroskopie. Hierbei wird die Transmission oder die Reflektivität der Probe durch Vergleich mit einer Referenz bestimmt. Das erhaltene Signal kann mit Hilfe einer Fouriertransformation in ein frequenz aufgelöstes Spektrum überführt werden. Der Nachteil dieser Technik gegenüber der quasi-optischen Spektroskopie ist die fehlende Phaseninformation. Mit Hilfe der Kramers-Kronig Relation und Extrapolationen, welche unter anderem im folgenden Abschnitt 4.1.2 noch genauer behandelt werden, ist eine Bestimmung des Real- und Imaginärteils der komplexen Permittivität dennoch möglich.

4.1.2 Messgrößen

Es werden bei der dielektrischen Spektroskopie im nieder- und hochfrequenten Bereich die *Impedanz* Z , *Admittanz* Y oder die *Kapazität* C^* gemessen. Diese komplexen Größen enthalten jeweils die komplette Information über das dielektrische Verhalten einer Probe, wenn an diese ein elektrisches Wechselfeld angelegt wird. Der spezifische Widerstand ρ^* , die komplexe Leitfähigkeit σ^* und die komplexe Permittivität ϵ^* lassen sich unter Berücksichtigung der Probengeometrie ermitteln. Die einzelnen Messgrößen und die zugehörigen Umrechnungen sind im Folgenden aufgelistet.

Impedanz

Der komplexe Widerstand (Impedanz) ist als Quotient aus angelegter Spannung U^* und resultierendem Strom I^* definiert. Da ein elektrisches Wechselfeld angelegt wird, sind Strom und Spannung komplexe Größen. Es ergibt sich mit $Z \equiv \frac{U^*}{I^*}$:

$$Z = R + iX \quad (4.4)$$

Der Realteil ist der sogenannte Wirkwiderstand (Resistanz) R und der Imaginärteil der Blindwiderstand (Reaktanz) X . Wird zusätzlich die Geometrie der Probe (A : stromdurchflossener Querschnitt

³Umrechnung von Hz in cm^{-1} : $1\text{ cm}^{-1} = 29,9792\text{ GHz}$.

und l : Länge des Leiters) berücksichtigt, lässt sich der spezifische Widerstand folgendermaßen herleiten:

$$\rho = \rho' + i\rho'' = \frac{A}{l} \cdot Z \quad (4.5)$$

Admittanz

Die Admittanz (komplexer Leitwert) ist der Kehrwert der Impedanz. Mit $Y \equiv \frac{I^*}{U^*} = \frac{1}{Z}$ folgt:

$$Y = G' + iG'' \quad (4.6)$$

Hierbei ist der Realteil G' der sogenannte Leitwert (Konduktanz) und der Imaginärteil G'' der Blindleitwert (Suszeptanz). Die komplexe Leitfähigkeit σ^* wird durch Berücksichtigung der Probengeometrie ermittelt:

$$\sigma^* = \sigma' \cdot i\sigma'' = \frac{l}{A} \cdot Y \quad (4.7)$$

Komplexe Kapazität

Die komplexe Kapazität oder auch die geometrieunabhängige Dielektrizitätskonstante ε^* charakterisiert vor allem Systeme, deren elektrische Eigenschaften von der dielektrischen Polarisation dominiert werden. Die Kontaktierung erfolgt meist ähnlich zu einem Plattenkondensator, für dessen Kapazität gilt:

$$C' = \varepsilon' \varepsilon_0 \frac{A}{d} = \frac{Q}{U} \quad (4.8)$$

Hierbei ist A die Fläche, d der Plattenabstand, Q die Ladung und U die angelegte Spannung. Der Realteil ε' der Permittivität lässt sich mit der Leerkapazität C_0 des Kondensators, welcher durch die Geometrie der Probe festgelegt ist, berechnen:

$$\varepsilon' = \frac{C'}{C_0} \quad \text{mit} \quad C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4.9)$$

Um die vorhandenen Leistungsverluste (z. B. durch Leitfähigkeit) zu berücksichtigen, wird die komplexe Kapazität benötigt, welche folgendermaßen definiert ist:

$$i\omega C^* = Y = \frac{I}{U} \quad (4.10)$$

$$C^* = C' - iC'' \quad (4.11)$$

$$C' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon' = \frac{\sigma''}{\varepsilon_0 \omega} \quad (4.12)$$

$$C'' = \frac{G'}{\omega} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon'' = \frac{\sigma'}{\varepsilon_0 \omega} \quad (4.13)$$

Für die technische Anwendung von Materialien ist neben den Absolutwerten von ε^* unter anderem der Verlustwinkel δ von hohem Interesse, da dieser Aufschluss über die Wirkleistung des Kondensators gibt.

$$\tan \delta = \frac{C''}{C'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4.14)$$

Reflektivität

Bei der quasi-optischen und der optischen Spektroskopie werden nicht mehr die komplexe Kapazität und die Leitfähigkeit direkt bestimmt, sondern die Reflektivität und/oder die Transmission. Im optischen Bereich erfolgte dies mit Hilfe eines Fourier-Transform-Spektrometers. Wie in Abschnitt 2.1.2 in Abbildung 2.1 liefert die optische Spektroskopie in ihrem Frequenzbereich Informationen vor allem über phononische und elektronische Anregungen. Die erhaltene Reflektivität aus dieser Messung lässt sich auf mehrere Arten analysieren, wobei hier nur die phononischen Beiträge betrachtet werden. Die einzelnen Resonanzen der Phononen lassen sich jeweils durch Oszillatoren mit drei [8] bzw. vier [117, 148] Parametern annähern. Aus der Berechnung der dielektrischen Stärke der einzelnen Moden, welche mit diesen Parametern verknüpft sind, kann die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_s bestimmt werden. Der Beitrag der infrarotaktiven Phononen zur komplexen dielektrischen Konstante von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ wurde für den Vier-Parameter-Fit⁴ mit Hilfe folgender Gleichungen berechnet:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{LOj}\omega}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TOj}\omega} \quad (4.15)$$

Dabei sind ω_{LOj} und ω_{TOj} die Eigenfrequenzen, sowie γ_{LOj} und γ_{TOj} die Dämpfungen der longitudinalen (L) und transversalen (T) optischen (O) Phononen der Mode j . Experimentell kann ϵ_∞ aus der Reflektivität bei Frequenzen oberhalb der Phononen bestimmt werden. Im Fall von senkrecht einfallender Strahlung ist $\epsilon(\omega)$ nach der Fresnell-Gleichung folgendermaßen mit der Reflektivität $R(\omega)$ verknüpft:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (4.16)$$

Mit diesen Gleichungen 4.15 und 4.16 können die Reflektivitätsspektren mit einer Vier-Parameter-Analyse pro Phonon beschrieben werden [100]. In den meisten Fällen, wenn die Phononenmoden gut voneinander getrennt sind, lassen sich aus dieser Analyse ϵ_∞ , die Eigenfrequenzen (ω_{LOj} und ω_{TOj}) und die Dämpfungen (γ_{LOj} und γ_{TOj}) präzise bestimmen. Des Weiteren kann die dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$ mittels

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{statisch}} - \epsilon_\infty = \sum_j \Delta\epsilon_j = \epsilon_\infty \left(\prod_j \frac{\omega_{LOj}^2}{\omega_{TOj}^2} - 1 \right) \quad (4.17)$$

berechnet werden. Hierbei ist $\Delta\epsilon_j$ die dielektrische Stärke einer Phononenmode, welches nach Brehat und Wyncke [16] hergeleitet, folgendes ergibt:

$$\Delta\epsilon_j = \epsilon_\infty \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega_{TOj}^2}{\omega_{TOj}^2} \prod_{i \neq j} \frac{\omega_{LOi}^2 - \omega_{TOj}^2}{\omega_{TOi}^2 - \omega_{TOj}^2} \quad (4.18)$$

⁴Der Vier-Parameter-Fit beschreibt die einzelne Mode genauer als der drei-Parameter-Fit, da explizit transversale und longitudinale Schwingungen und deren Dämpfungen berücksichtigt werden.

Über folgende Gleichung ist die Stärke einer Phononenmode mit der effektiven ionischen Plasmafrequenz Ω verknüpft:

$$\Omega_j^2 = \Delta\epsilon_j \omega_{TOj}^2 \quad (4.19)$$

Die effektive Plasmafrequenz einer infrarotaktiven Mode ist folglich mit der Eigenfrequenz verknüpft. Hierbei ist $\tilde{\epsilon}_\infty(j)$ die passende hochfrequente dielektrische Konstante, bei der alle ionischen Moden mit $i > j$ berücksichtigt werden.

$$\Omega_j^2 = (\omega_{LOj}^2 - \omega_{TOj}^2) \cdot \tilde{\epsilon}_\infty(j) \quad \text{mit} \quad \tilde{\epsilon}_\infty(j) = \epsilon_\infty \prod_{i=j+1} \frac{\omega_{LOi}^2}{\omega_{TOi}^2} \quad (4.20)$$

Die dielektrische Gesamtstärke der polaren Moden kann daher als Summe aller effektiven Plasmafrequenzen Ω_i aufgefasst werden.

$$\Omega^2 = \sum_j \Omega_j^2 = \sum_j \Delta\epsilon_j \omega_{TOj}^2 \quad (4.21)$$

In Kapitel 5.1.5 wird mit Hilfe dieser Formeln aus der Reflektivität der einzelnen infrarotaktiven Phononenmoden die Eigenfrequenz ω , die Dämpfung γ , die Plasmafrequenz Ω und die dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$ berechnet.

Eine weitere Möglichkeit, aus der Reflektivität die komplexe Permittivität ϵ^* zu erhalten, ergibt sich, wie bereits in Abschnitt 2.1.3 erwähnt, aus der Kramers-Kronig-Relation. Die präzise Bestimmung von ϵ^* erfordert die Kenntnis der Änderung der Amplitude und der Phase der einestrahlten elektromagnetischen Welle. Die Kramers-Kronig-Relation, die eine Beziehung zwischen Real- und Imaginärteil herstellt, erlaubt dann direkt, z. B. aus der Reflektivität R , den Imaginärteil (hier die Phase $\phi(\omega)$) zu bestimmen:

$$\phi(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (4.22)$$

Demnach ist es möglich, aus der gemessenen Reflektivität R die Phase ϕ und somit die anderen optischen Größen zu berechnen. Wichtig ist dabei jedoch, dass für eine exakte Berechnung die Reflektivität in dem Frequenzbereich von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$ bekannt sein sollte. Dies ist jedoch experimentell unmöglich. Durch die Kombination verschiedener Messtechniken (siehe Abbildung 4.1) ist der Zugang zu einem breiten Frequenzspektrum gewährleistet, aber es müssen trotzdem für die Integrationsgrenzen Extrapolationen vorgenommen werden. Bei isolierenden (auch halbleitenden) Proben wird zunächst für tiefe Frequenzen eine konstante Fortsetzung von R angenommen. Oberhalb der letzten Messfrequenz $\tilde{\nu}_f$ lässt sich der Verlauf R mit einem Potenzgesetz (Exponent α) bis zu einer Grenzfrequenz $\tilde{\nu}_g$ extrapolieren:

$$R = R(\tilde{\nu}_f) \frac{\tilde{\nu}_f}{\tilde{\nu}^\alpha} \quad (4.23)$$

Anschließend an diese Grenzfrequenz ($\tilde{\nu}_g \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$) wird das Verhalten von R durch das Modell der freien Elektronen beschrieben:

$$R = R(\tilde{\nu}_g) \frac{\tilde{\nu}_g}{\tilde{\nu}^4} \quad (4.24)$$

Es ist möglich, aus R mit der Kramers-Kronig-Relation die Phase ϕ zu berechnen. Mit Hilfe folgender Relationen [42] können anschließend R und ϕ über den Brechungsindex n und den Extinktionskoeffizienten k in ϵ^* und σ^* umgerechnet werden:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{und} \quad \tan \phi = \frac{-2k}{1 - n^2 - k^2} \quad (4.25)$$

$$\epsilon' = \frac{n^2 - k^2}{\mu_1} \quad \text{und} \quad \epsilon'' = \frac{2nk}{\mu_1} \quad (4.26)$$

Für die Umrechnungen in den Gleichungen (4.26) wird die relative magnetische Permeabilität μ_1 verwendet. Diese Permeabilität ist über $\mu_1 = \chi_m + 1$ mit der magnetischen Suszeptibilität χ_m verknüpft. Diese Größe wird benötigt, da die eingestrahlte elektromagnetische Welle auch an das magnetische System der Probe koppeln kann. Allerdings ist die magnetische Suszeptibilität χ_m bei nicht ferromagnetischen Materialien typischerweise vier bis fünf Größenordnungen kleiner als die dielektrische Suszeptibilität χ_e . Daher kann nach Dressel und Grüner [42] die Permeabilität mit $\mu_1 = 1$ angenommen werden.

Für die Interpretation der Messergebnisse von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ wird weiterhin auf eine mögliche ferroelektrische Ordnung eingegangen. Das Auftreten einer „weichen“ Phononenmode, d. h. abnehmende Eigenfrequenz bei sinkender Temperatur, ist für die Ausbildung einer ferroelektrischen Ordnung charakteristisch. Die statische Dielektrizitätskonstante, welche auch als intrinsische Dielektrizitätskonstante bezeichnet wird, ist nach Lyddane-Sachs-Teller mit den Eigenfrequenzen folgendermaßen verknüpft:

$$\epsilon_{\text{statisch}} = \epsilon_{\infty} \prod_j \frac{\omega_{LOj}^2}{\omega_{TOj}^2} \quad (4.27)$$

4.2 Feldabhängige Polarisation: $P(E)$

Die bisher erwähnte dielektrische Spektroskopie ist eine Methode, bei der die beobachtete Polarisation proportional zum angelegten Feld ist (gilt meist bei niedrigen elektrischen Feldern mit ca. $U = 1 \text{ V}$). Im Folgenden wird eine Methode gezeigt, bei der auch höhere Felder angelegt werden, um z. B. nicht-lineares Verhalten der Polarisation zu beobachten.

Wie in Abschnitt 3.2 aufgeführt, existieren verschiedene Materialien, die eine spontane Polarisation aufweisen. Dies führt bei der Betrachtung der E -Feld abhängigen Polarisation zu einem nicht-linearen Antwortverhalten und somit zu einem Term höherer Ordnung in der elektrischen Suszeptibilität. Bei Ferroelektrika (siehe Kapitel 2.1.7) verläuft die Polarisation deutlich nicht-linear. Zudem ist bei höher angelegten Feldern, wenn bereits einzelne Domänen umgeklappt werden können, die Angabe *einer* Dielektrizitätskonstante nicht mehr möglich. Die Polarisation muss dann als Funktion des angelegten Feldes, welches meist als Sinus- oder Dreiecksfunktion generiert wird, angegeben werden. Aus diesem $P(E)$ -Datensatz lässt sich mittels phasensensibler Fourieranalyse die elektrische Suszeptibilität χ_E in den ersten drei Taylorordnungen berechnen. Für

langreichweitig ordnende Systeme (d. h. Domänen sind vorhanden) ist diese Messung der feldabhängigen Hysterese somit ein wichtiges Kriterium zur Charakterisierung des ferroelektrischen Übergangs.

4.2.1 Messprinzip und Umsetzung

Wie in Abbildung 2.6 bereits dargestellt, sind alle ferroelektrischen Materialien pyroelektrisch wie auch piezoelektrisch. Daher sind Kopplungen von elektrischen, thermischen aber auch mechanischen Anregungen möglich und demnach schwierig auseinander zu halten. Hier wird allerdings nur die feldabhängige Polarisation betrachtet, welche sich auf die Anregung mittels elektrischen Feldes beschränkt. Wichtige Parameter für diese Methode sind der gemessene Strom I , welcher Aufschluss auf die Ladung Q , mit der Anregungsspannung U , gibt. Die Spannung kann als Wechselfeld mit der Frequenz ν angelegt werden. Dabei wird eine gewisse Pulsfolge (siehe Abbildung 4.5 (a) für ein Dreiecksignal) generiert, indem mit der Frequenz ν viermal gepulst und zwischen den Pulsen eine gewisse Zeit t_{rel} gewartet wird, um die relaxierte remanente Polarisation $P_{\text{rel}\pm}$ zu erfassen. Die Polarisation der Probe (siehe Gleichung (2.2) und (2.3)) ist durch die dielektrische Verschiebung $D = Q/A$ (Ladung Q pro Fläche A des Probenkondensators) und das elektrische Feld E bestimmt. Der gemessene Strom und die Ladung, somit auch die Polarisation, sind wie folgt verknüpft:

$$I = \frac{dQ}{dt} = A \cdot \frac{dP}{dV} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (4.28)$$

Die Polarisation ergibt sich aus der Messung des Stroms als Funktion des angelegten elektrischen Feldes. Ein Beispiel für eine solche feldabhängige Hysteresemessung eines „nicht-linearen“ Materials ist in Abbildung 4.5 (b) gezeigt. Die Bezeichnungen bedeuten folgendes:

$P_{\text{max}+}$	Größe der Polarisation, welche durch die Höhe des maximalen Anregungssignals erreicht wird: positive Sättigungspolarisation .
$P_{\text{r}+}$	positive remanente Polarisation , bei einer dynamischen Messung von Hystereseschleifen.
$P_{\text{rel}+}$	positiver Wert der relaxierten remanenten Polarisation nach 1 s Wartezeit bei der remanenten Polarisation $P_{\text{r}+}$.
P_{ns}	Differenz der Polarisation ($P_{\text{max}+} - P_{\text{rel}+}$), wenn die Probe von der relaxierten remanenten Polarisation in die Sättigungspolarisation angeregt wird: nicht schaltender Fall.
P_{s}	Differenz der Polarisation ($P_{\text{max}+} - P_{\text{rel}-}$), wenn die Probe von der negativen relaxierten remanenten Polarisation in die positive Sättigungspolarisation geschaltet wird: schaltender Fall.
$E_{\text{c}+}$	positive koerzitive Feldstärke , bei der die Polarisation bei ansteigendem Feld die Abszisse kreuzt.
E_{max}	Wert des maximal angelegten elektrischen Feldes .

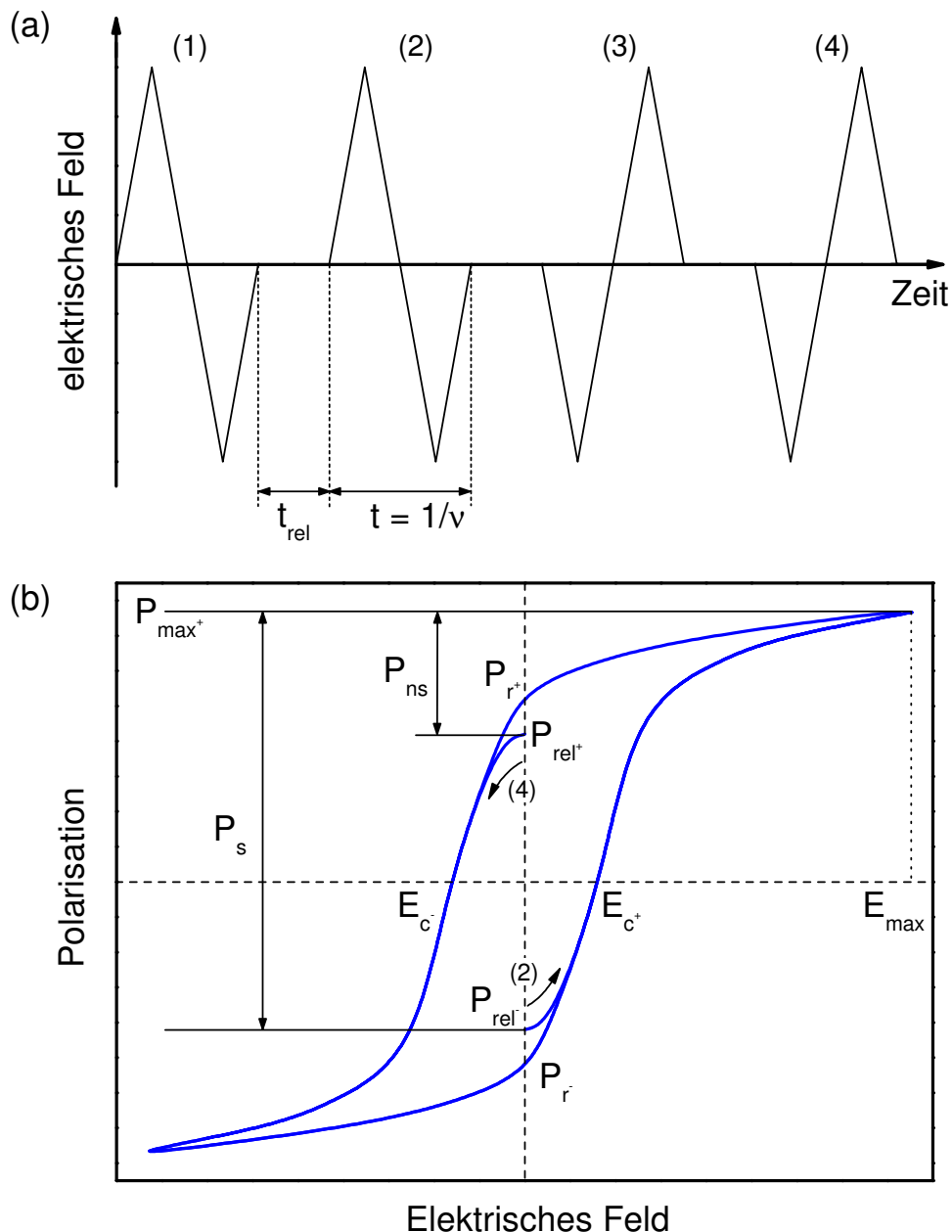


Abbildung 4.5: (a) Dreieckförmiges Anregungssignal als Funktion der Zeit für eine Hysteresemesung. (b) Beispiel einer ferroelektrischen Hysteresis (Polarisation als Funktion des elektrischen Feldes) mit den gängigen Bezeichnungen [187].

Eine technische Umsetzung einer feldabhängigen Hysteresemessung ist z. B. durch die Verwendung einer virtuellen Erde möglich. In Abbildung 4.6 ist ein schematisches Schaltbild für eine solche Hysteresemessung skizziert. Die Umsetzung erfolgt durch Nutzung eines Strom-Spannungskonverters basierend auf einer Strommessung über einen Rückkopplungswiderstand R und eines Operationsverstärkers. Die Spannungsdifferenz zwischen den Eingängen (Probensignal und Erde) des Operationsverstärkers ist analog zu der Messmethode für die Niederfrequenz (siehe Abbil-

dung 4.2) so gewählt, dass diese Null ist (virtuelle Erde). Somit ist gewährleistet, dass die gesamte Anregungsspannung an der Probe abfällt und auch parasitäre Effekte stark verringert werden, da beide Elektroden auf dem gleichen Potential gehalten werden. Wie aber schon bei der Niederfrequenztechnik der dielektrischen Spektroskopie berichtet, treten ab einer gewissen Frequenz oder auch bei gepulsten Sequenzen Leitungsverluste, Reflexionen und Induktivitäten auf, welche bei der Analyse der Daten berücksichtigt werden müssen. Weitere parasitäre Effekte können die thermische Stabilität während einer Messung, die Bandbreite der Strommessung und die Phasenverschiebung des Operationsverstärkers sein. Trotzdem ist diese Methode der Bestimmung der feldabhängigen Polarisation basierend auf der virtuellen Erde die präziseste.

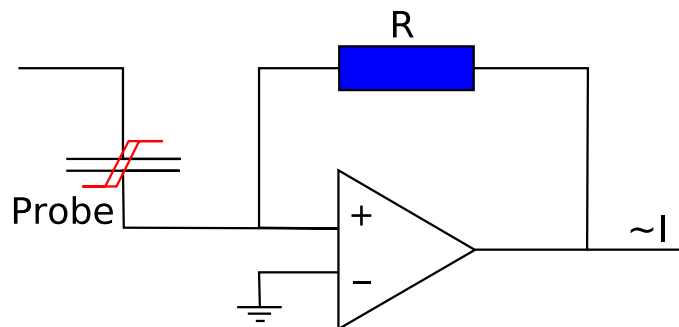


Abbildung 4.6: Schematisches Schaltbild der ferroelektrischen Hysteresemessung mit dem Prinzip der virtuellen Erde [187].

In Tabelle 4.1 sind die gängigen Methoden der feldabhängigen Polarisationsmessung miteinander verglichen. Wie dieser Tabelle entnommen werden kann, sind die Anforderungen an die virtuelle Erde hinsichtlich Integration des Messsignals und der Bandbreite sehr hoch, allerdings wird dadurch auch der parasitäre Einfluss vermindert. Die Messung mit einem Sawyer-Tower Schaltkreis [53] ist beispielsweise eine relativ zuverlässige Methode, vor allem in einem höheren Frequenzbereich, mit deutlich geringeren Anforderungen an den Messaufbau, aber auch mit höheren parasitären Einflüssen.

Methode	Messgröße	Integration notwendig	Anforderung an die Bandbreite	Parasitäre Einflüsse
Virtuelle Erde	Strom I	ja	hoch	niedrig
Sawyer-Tower	Ladung Q	nein	mittel	hoch
Shunt	Strom I	ja	hoch	hoch
Current-Step	Spannung V	nein	mittel	mittel

Tabelle 4.1: Vergleich der unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der feldabhängigen Polarisation [187].

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem TF 2000 Analyzer Measurement System von AIXACCT, welches mit dem Prinzip der virtuellen Erde (Frequenzbereich: 0,5 mHz - 250 kHz; elektrisches Feld: 50 mV - 4 kV) arbeitet, durchgeführt. Mit diesem Gerät lassen sich

neben der angesprochenen Hysteresemessung weitere Analysen vornehmen: Statische Hysteresemessung⁵, PUND (*Positive Up Negative Down*), sowie Leckstrom-, Imprint- und Retentionmessung. Letztere Messmethoden sind vor allem für ferroelektrische Filme sehr interessant.

4.2.2 Auswertung der Messdaten

Weist eine Probe einen nicht zu vernachlässigenden Verlust auf, so müssen bei der Auswertung der Messdaten der feldabhängigen Polarisierung die Beiträge der Leitfähigkeit berücksichtigt werden. Dies dient der Bestimmung der eigentlichen Nicht-Linearität und somit der Ermittlung der Stärke der Hysterese. Hierfür werden zunächst die linearen Beiträge von rein kapazitiven bzw. rein ohmschen Proben in der feldabhängigen Polarisierung betrachtet: Der Beitrag einer rein kapazitiven Probe beschreibt in der Auftragung der Polarisierung als Funktion des angelegten elektrischen Feldes eine Winkelhalbierende. Hingegen erzeugt eine ohmsche Probe (bei sinusförmigem Anregungssignal) in dieser Auftragung einen Kreis. Für eine Probe mit nicht-linearem Verhalten ergibt sich dagegen, wie in Abbildung 4.5 (b) gezeigt, eine deformierte Ellipse mit zugespitzten Enden, also die typische Hysterese. In der Realität treten häufig „Mischungen“ dieser nichtlinearen und linearen Beiträge auf. Daher können z. B. durch den Abzug einer waagrechten Ellipse ein zusätzlicher Leitfähigkeitsprozess und/oder durch Berücksichtigung eines linear ansteigenden Beitrags rein kapazitive, paraelektrische Anteile separiert werden. Weiterhin ist es möglich auch Phaseneffekte beruhend auf der Relaxationsdynamik von Domänen, durch die Verschiebung von P gegen E zu eliminieren. Allerdings ist das Separieren der einzelnen Beiträge bei gleichzeitigem Auftreten von relaxatorischen als auch durch die Leitfähigkeit verursachten Verlusten nicht ohne weiteres möglich [53]. Ein genaues Wissen der dielektrischen Eigenschaften ist daher für die Auswertung einer feldabhängigen Hysteresemessung von besonderer Bedeutung [116].

4.3 Kryosysteme

Die meisten Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in einem Temperaturbereich von 1,6 K bis 300 K durchgeführt. Zwei Kühlsysteme kommen hierfür hauptsächlich zur Anwendung:

Kalkopfsystem

Ein Kalkopfsystem funktioniert nach dem Joule-Thomson-Effekt, wobei hier im verwendeten System CRYODYNE MODEL 22C von CTI-CYROGENICS vorkomprimiertes hochreines ^4He -Gas endotherm expandiert wird. Diese Expansion resultiert in einer Abkühlung des Heliumgases, welches dann die Wärme der Probenkammer aufnehmen kann. Dadurch kühlt sich der Probenraum ab. Das expandierte Helium in dem geschlossenen System wird in einem Kompressor wieder verdichtet. Anschließend erfolgt eine Kühlung des Gases in einem Wärmetauscher. Damit schließt sich der Kreis und das verdichtete Helium kann an der Probenkammer erneut expandiert werden.

⁵Bei der statischen Hysteresemessung erfolgt an jedem Messpunkt eine Relaxation des Antwortverhaltens der Probe, so dass Beiträge von Leckströmen und die Abhängigkeit von der Messfrequenz verringert werden.

Eine Heizspule am Probenhalter sorgt für die gewünschte Temperatur bzw. für die benötigte Kühlrate an der Probe, da das Kaltkopfsystem immer mit maximaler Kühlleistung arbeitet. Um den Wärmeeintrag der Umgebung zu verringern, ist die Probenkammer mit einem Strahlungsschild und einem Isolationsvakuum (Druck ca. 10^{-4} mbar) thermisch gegen die Umgebung isoliert. Theoretisch ist eine Temperatur von unterhalb 15 K möglich, jedoch wird diese Temperatur in der Praxis nur selten erreicht, da Restwärmeeinstrahlung bzw. der Wärmeeintrag der Kabel das erreichbare Temperaturminimum auf ca. 20 K für die hier verwendeten Kaltkopfsysteme limitiert.

Die Kaltkopfsysteme sind sowohl für die Nieder- als auch für die Hochfrequenzmessungen geeignet. Bei der niederfrequenten Messung wird die Probe auf dem Probenhalter folgendermaßen befestigt: Zunächst wird ein Glimmerplättchen, das als elektrischer Isolator zum Probenhalter dient, mit Kupferfett zur thermischen Ankopplung auf den Probenhalter aufgebracht. Auf dieses Plättchen wird die Probe in einer geringen Menge APIEZON-N-Fett gelegt und mit Aluminium-Klebeband, welches unter Verwendung eines weiteren Glimmerplättchens leicht auf die Probe drückt, fixiert. Die Temperaturmessung übernimmt ein Sensor, der möglichst nahe neben der Probe und zudem auf dem Glimmerplättchen aufgebracht ist. Diese Kombination aus thermischer Ankopplung und elektrischer Isolation stellt einen guten Kompromiss dar und erlaubt die Einsetzbarkeit dieses Systems bis hin zu dem angesprochenen Temperaturminimum.

Für die Hochfrequenzmessung ist der Aufbau komplizierter (detailliert von Böhmer *et al.* [13] beschrieben), da die Probe nicht direkt auf einem Probenhalter befestigt werden kann. Es ist ein spezieller Probenhalter (Abbildung 4.4) auf dem Ende der Koaxialleitung erforderlich. Die Koaxialleitung ist zwar durch ein Vakuum isoliert, verursacht aber dennoch einen nicht unwesentlichen Wärmeeintrag direkt an der Probe. Um die Temperaturankopplung zu verbessern, d. h. die Kühlleistung an der Probe zu erhöhen, befindet sich diese, wiederum vom normalen Isolationsvakuum abgeschirmt, in einer leichten Heliumatmosphäre. Der Sensor zur Temperaturmessung der Probe ist direkt in den Probenhalter integriert. Mit diesem Aufbau lässt sich ein Temperaturminimum, gemessen an der Probe, von ca. 35 K erzielen.

Helium-Badkryostat

Ein Helium-Badkryostat, auch ^4He -Durchflusskryostat genannt, ist bei den hier verwendeten Aufbauten (manuell geregelter KONTI IT-Kryostat der Firma CRYOVAC GMBH & CO. KG und elektronisch geregelter Kryostat der Firma OXFORD INSTRUMENTS mit supraleitenden Magnetfeldspulen) ein Toploading-System, bei dem durch ein Isoliervakuum der Probenraum von dem Heliumvorrat thermisch entkoppelt ist. Im Gegensatz zu dem geschlossenen Kaltkopfsystem gewährleistet Heliumgas, welches aus dem Heliumraum durch einen beheizbaren mikroporösen Kupferblock mit einem Ventil in den Probenraum geleitet wird, die Kühlleistung. Im Heliumvorrat liegt das Helium flüssig vor (Normaldruck und $T = 4,2$ K) und strömt über das angesprochene Ventil in den Probenraum. Da die Probe und auch der Temperatursensor in der Nähe des kontinuierlichen Gasstroms, dessen Temperatur durch ein Heizsystem im Kupferblock angepasst wird, platziert sind, lässt sich die Probentemperatur exakt bestimmen und es sind hohe Kühlleistungen sowie tiefe Temperaturen möglich. Das Temperaturminimum kann weiterhin im sogenannten Ab-

pumpbetrieb auf bis zu 1,4 K abgesenkt werden. Im Abpumpbetrieb wird zunächst der auf 4,2 K abgekühlte Probenraum teilweise mit flüssigem ^4He geflutet, anschließend die Heliumzufuhr unterbrochen und der Probenraum, welcher sich leicht unterhalb Normaldruck befindet, abgepumpt. Die Stärke des Abpumpdrucks regelt hierbei die Temperatur.

Im manuell zu steuernden CRYOVAC-Kryostat gibt es zudem einen weiter außen liegenden Stickstofftank, welcher vom Heliumvorrat durch ein weiteres Isoliervakuum getrennt ist. Das senkt den Verbrauch von flüssigem Helium deutlich. Der Kryostat von OXFORD INSTRUMENTS wird dagegen nur mit flüssigem Helium betrieben. Daher ist hier das Isoliervakuum nach außen hin von zentraler Bedeutung.

4.4 Probenpräparation

Mittels „shake 'n' bake“, Zitratsynthese und Fluxverfahren wurden die verschiedenen polykristallinen Proben und mittels Zonenschmelzverfahren die Einkristalle von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ und $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ hergestellt.

4.4.1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Einkristall

Der $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall wurde von S. G. Ebbinghaus⁶ durch Zonenschmelzverfahren analog zu dem Verfahren von Homes *et al.* [73] hergestellt. Im verwendeten Zonenschmelzofen (Modell: GERO SPO) sind zwei 1000 W Halogenlampen installiert, deren Wärmestrahlung mit ellipsoidalen, goldbedampften Spiegeln auf die Probe fokussiert wird. Polykristalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Stäbe wurden sowohl als Schmelze, als auch als Impfkristall verwendet. Diese Stäbe wurden analog zu den polykristallinen Proben hergestellt, kalt in Stabform gepresst und an Luft 12 h bei 1000°C gesintert. Der Stab, welcher als Kristallisationskeim diente, rotierte mit 30 U/min, dagegen der Stab fungierend als Schmelze nicht. Des Weiteren wurde, um eine thermische Reduktion des Kupfers zu vermeiden, das Kristallwachstum in einem Sauerstoffstrom (ca. 0,2 l/min) bei einem Druck von 4 bar durchgeführt. Die Wachstumsrate wurde auf 5 mm/h eingestellt, was einer verhältnismäßig schnellen Wachstumsrate für das Zonenschmelzverfahren entspricht. Allerdings bietet sich diese Geschwindigkeit hier an, da die Zusammensetzung der Schmelze ganz nahe an der erwünschten Stöchiometrie ist, d. h. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ schmilzt „pseudokongruent“. Mit dieser Synthese ließ sich ein einkristalliner Stab herstellen, aus welchem dünne Scheiben für die weiteren Untersuchungen herausgesägt wurden ($d \approx 1 \text{ mm}$, $\varnothing = 5 \text{ mm}$) [90, 92].

Undotierte Polykristalle

Die reinen polykristallinen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit folgendermaßen, analog zu der Präparation, welche in den Referenzen [1, 90, 93, 120] beschrieben ist,

⁶Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg.

mittels des sogenannten „shake 'n' bake“ Verfahren synthetisiert. Die stöchiometrisch notwendige Menge an Ausgangsoxiden wurde mit Aceton vermischt und mehrmals in einer Kugelmühle gemahlen. Anschließend kalzinierte die Substanz 12 h bei 1000°C an Luftatmosphäre. Nach einem weiteren Mahlvorgang wurden die Proben passend für die weiteren Untersuchungen kalt in Scheibenform gepresst und diese unterschiedlich lange bei 1100°C an Luft gesintert. Sinterversuche in unterschiedlichen Atmosphären, z. B. Vakuum oder Argon, resultierten in einem mehrphasigen Gemisch. In der Literatur, z. B. bei Wang und Zhang [184], wird auf verschiedene Sinterversuche in unterschiedlichen Atmosphären genauer eingegangen.

Dotierte Polykristalle

Die mit Eisen, Nickel und Mangan dotierten Polykristalle wurden von M. Gervais⁷ nasschemisch mit anschließendem Sintern hergestellt. Damit die Ausgangssubstanzen gelöst vorliegen, verwendeten sie die sogenannte Zitratsynthese. Zunächst wurde Triammonium Ziträt $C_6H_{17}N_3O_7$ als Komplexbildner einer wässrigen Lösung mit den erforderlichen Mengen der Metallnitratre (Kalzium, Kupfer und – je nachdem – Eisen, Nickel oder Mangan) beigemischt. Titanziträt wurde aus Titanaloxid hergestellt und anschließend dem Gemisch hinzugegeben. Dies ergab eine klare Lösung, welche für die Gelpyrolyse verwendet wurde. Ein dreidimensionales Polymernetzwerk konnte durch die Zugabe der Monomere Acrylamid und *N,N'*-Methylen-diacrylamid mit Hilfe einer radikalischen Polymerisation (Initiator: Azobisisobutyronitril) bei 100°C erzeugt werden. Schlussendlich kalzinierte das wässrige Gel bei 650°C für 20 h. Für die dielektrischen Messungen pressten wir das Pulver kalt und sinterten dies, analog zu den undotierten polykristallinen Proben, an Luft bei 1000°C für 20 h [17, 91].

Dünne Filme

Im Rahmen des NUOTO-Projekts wurden von den Projektpartnern dünne $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Filme auf verschiedene Weisen hergestellt:

- „Pulsed Laser Deposition“ (PLD)⁸ [18, 40, 41]
- „Metal-Organic Chemical Vapor Deposition“ (MOCVD)⁹ [113, 115]
- Sputterprozess¹⁰ [142]

Diese Verfahren haben unterschiedliche Vorteile, z. B. lassen sich mittels PLD hochreine einphasige Filme herstellen. Allerdings ist die Wachstumsrate und der Aufwand für eine großtechnische Lösung nicht geeignet. Dagegen können sowohl der Sputterprozess als auch das MOCVD Verfahren aufgrund der hohen Wachstumsrate für eine industrielle Anwendung in Betracht gezogen werden.

⁷Tours Universität - Laboratoire d'Electrodynamique des Materiaux Avances (LEMA), Frankreich.

⁸Tours Universität, Frankreich und Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (EPFL), Schweiz.

⁹INSTM, Udr Catania, Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, Italien.

¹⁰STMicronics, Italien.

4.4.2 $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$

Die polykristallinen $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ Pulverproben mit $Ln = La^{3+}, Ce^{4+11}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}$ und Tm^{3+} wurden von S. Riegg¹² mittels Feststoffreaktion hergestellt. Damit keine „mögliche“ Reaktion mit Wasser stattfinden kann, trocknete er die Lanthanoidoxide zunächst für 12 h bei 900°C. Hierbei reagiert auch das Ausgangsoxid Pr_2O_3 zu dem nicht hygroskopischen Pr_6O_{11} . Wie bei reinem $CaCu_3Ti_4O_{12}$ wurden diese binären (Ausnahme: Pr_6O_{11} , CeO_2 , und Tb_4O_7) Ausgangsoxide in der stöchiometrisch richtigen molaren Zusammensetzung vermischt und fein gemörsert. Als Flussmaterial diente ein Überschuss von ca. 0,3 g – 0,4 g an Kupferoxid. Das entstandene Pulver presste er kalt in Tablettenform und sinterte es anschließend in drei Schritten in Aluminiumoxidtiegel. Das erste Sintern (auch Kalzinieren) führte er für 48 h an Luft bei 1000°C mit einem darauf folgenden feinen Mörsern der Probe durch. Wiederum wurden Tabletten gepresst und diese in einem zweiten Schritt für 48 h an Luft bei 1025°C gesintert. Nach einem weiteren Mahlvorgang folgte eine Charakterisierung der Pulver mit Röntgendiffraktion. Für die dielektrischen Messungen sinterten wir nach einem weiteren Tablettenpressen für 3 h an Luft bei 1050°C [155, 156].

4.4.3 $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$

Es wurde ein $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$ Einkristall mittels Zonenschmelzverfahren an der Universität Amsterdam¹³ hergestellt. Die Ausgangsoxide (La_2O_3 , $SrCO_3$ und NiO) wurden hierfür im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und diese mit HNO_3 als Lösungsmittel versetzt. Da NiO den niedrigsten Schmelzpunkt dieser Oxide besitzt, wurde ein Überschuss von 5% Ni hinzugefügt. Anschließend folgten Kalzinierung und Sintern. Der Einkristall wurde in einem Spiegelofen (Modell: NEC-MHD) in einer Argon zu Sauerstoff Atmosphäre mit dem Verhältnis 80 : 20 bei 1000 mBar statischem Druck gezogen. Die Enden (jeweils 0,5 cm) des ca. 4 cm langen Kristalls wurden entfernt und ein herausgesägter und orientierter Kristall mit den Abmessungen $A = 3 \times 4 \text{ mm}^2$ und $d \approx 1 \text{ mm}$ für die Analysen verwendet [91].

4.5 Probenkontaktierung

Für die dielektrische Spektroskopie im Nieder- und Hochfrequenzbereich wird eine Kontaktierung der Probenoberfläche mit einem Metall benötigt. Durch diese Kontakte ergibt sich ein Kondensator, welcher, um eine einfache Geometrie (abhängig von der Probengeometrie) zu erzielen, ein Plattenkondensator sein sollte. Hierfür stehen verschiedene Möglichkeiten der Probenkontaktierung zur Verfügung:

- Eine sehr einfache Methode der Metallisierung ist die Verwendung von Leitsilber. Mit einem Pinsel können die Oberflächen mit Silber (Leitsilber 200 Hans Wolbring) bepinselt werden.

¹¹Cer liegt im Gegensatz zu den anderen Lanthanoid-Ionen teilweise auch als vierwertiges Ion vor. Es wird dennoch die chemische Formel mit $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ angegeben, wenn auf die ganze Ln -Reihe eingegangen wird.

¹²Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg.

¹³A. A. Nugro, M. Diantoro und H. B. Brom, University of Amsterdam, Niederlande.

Das an Luft flüchtige Lösungsmittel verschwindet und es bleibt eine mit Silberpartikeln benetzte Oberfläche zurück. Die Durchmesser der in einem Lösungsmittel vorhandenen Silberpartikel ist in der Größenordnung von Mikrometer.

- Mit einer Sputteranlage können verschiedene Metalle auf die Probenoberfläche aufgebracht werden. Die aus einem „Metalltarget“, z. B. Gold, Silber oder Platin, herausgelösten Cluster sind wesentlich kleiner als die Leitsilberpartikel. Im Normalfall wird eine ca. 200 nm dicke Metallschicht auf der Probe erzeugt.
- Eine weitere Methode ist das Anpressen von Metall auf die Probe. Beispielsweise wird die Probe in einen Plattenkondensator hineingelegt und der Plattenabstand so verringert, dass Kondensatorplatten in direktem Kontakt zur Probenoberfläche stehen. Bei der dielektrischen Spektroskopie an dünnen Filmen wurde aber auch Indium als Metall für Kontaktfinger benutzt, da dieses sehr weich ist und somit die Wahrscheinlichkeit die Oberfläche eines dünnen Films durch Kratzer zu zerstören, geringer ist.

Da die verschiedenen Methoden der Probenkontaktierung sowie der Oberflächenbehandlung (z. B. durch Polieren) der untersuchten Systeme zum Teil erheblich die dielektrischen Eigenschaften beeinflussen, wird die genaue Behandlung der einzelnen Proben gegebenenfalls bei der Auswertung der dielektrischen Spektren beschrieben.

5 Das System $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Von Homes *et al.* [73] und Subramanian *et al.* [167] wurden die dielektrischen Eigenschaften eines außergewöhnlichen Übergangsmetalloxids publiziert: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. In diesem Material wurde eine besonders hohe dielektrische Konstante gemessen ($\epsilon' > 10^4$), welche im Gegensatz zu vielen anderen Materialien (z. B. Ferroelektrika) sowohl in einem großen Temperaturbereich, wie auch in einem breiten Frequenzbereich konstant ist. Diese Eigenschaft rückte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ für die technische Anwendung als Dielektrikum in kapazitiven Bauelementen in den Fokus der Forschungsbemühungen.

Für die vollständige Charakterisierung werden zunächst die strukturellen und magnetischen Eigenschaften – $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ist ein Antiferromagnet mit einer Übergangstemperatur von $T_N \approx 25$ K [15] – von undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ betrachtet. Anschließend wird auf die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie mit Fokus auf die kolossale dielektrische Konstante eingegangen und die möglichen Ursachen hierfür werden diskutiert. Neben der kolossalen dielektrischen Konstante sind auch die intrinsischen Eigenschaften für das Verständnis dieses Systems von Bedeutung. Diese sind vor allem bei hohen Frequenzen zugänglich. Daher wurden mit Hilfe der optischen Spektroskopie die Phononenanregungen und elektronischen Übergänge gemessen, analysiert und mit Berechnungen von He *et al.* [67] verglichen. Vor allem bei tiefen Temperaturen weist das temperaturabhängige Verhalten der Phononenmoden auf eine besondere Art der Ferroelektrizität hin. Somit liegen in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sowohl eine magnetische als auch eine elektrische Ordnung vor, was hinsichtlich einer magnetoelektrischen Kopplung höchst interessant ist. Ein Ansatz zur Manipulation einer solchen Materialeigenschaft ist beispielsweise das Dotieren mit geringen Mengen an 3d-Metallen (Nickel, Eisen und Mangan). Dieses Dotieren beeinflusst besonders die Leitfähigkeit, welche vor allem bei Mangan- und Eisendotierung enorm reduziert wird. Die Relaxationszeit der für die kolossale dielektrische Konstante verantwortlichen Relaxation hängt zudem stark von der Bulk-Leitfähigkeit ab. Dies bedeutet, dass die Relaxationszeit und somit das Auftreten von $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ zu tieferen Frequenzen hin verschoben wird, wenn die Leitfähigkeit des Bulk-Materials reduziert wird. Dadurch werden die intrinsischen Eigenschaften bei niedrigeren Frequenzen zugänglich. Um eine mögliche Kopplung von elektrischen und magnetischen Eigenschaften, wie magnetoelektrische Effekte, zu untersuchen, wurde die dielektrische Spektroskopie zudem in einem Magnetfeld mit bis zu $H = 7$ T durchgeführt.

Doch nicht nur geringfügiges Dotieren mit 3d-Metallen beeinflusst die Eigenschaften von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, sondern auch die Substitution des Kalziumatoms. Daher gehe ich auf den Einfluss von das Kalziumion substituierenden Lanthanoidionen auf die magnetischen, strukturellen und dielektrischen Eigenschaften detailliert ein. Einige interessante Aspekte sind beispielsweise die Lanthanoidenkontraktion mit direktem Einfluss auf die Gitterkonstante oder die Veränderung

der magnetischen Ordnung aufgrund der magnetischen Momente der Seltenerd-Ionen.

Anschließend an die Betrachtung der physikalischen Eigenschaften des Bulk-Materials wird auf dünne $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Filme eingegangen. Um ein Material erfolgreich in einen Produktionszyklus zu integrieren, müssen weitere Aspekte des Materials berücksichtigt werden. Beispielsweise sind dies für die Mikroelektronik: Schnelles Wachstum der Schichten mit gleichbleibender Qualität, integrierbare Elektroden und, um eine Texturierung per Lithographie vornehmen zu können, ein möglichst selektives Ätzen.

Im Rahmen des NUOTO-Projekts (siehe auch Abschnitt 3.1) wurden verschiedene Filme mit unterschiedlichen Synthesemethoden hergestellt. Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten dielektrischen Spektroskopie an diesen Filmen liefern Hinweise auf eine mögliche technische Verwertung von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

5.1 Undotiertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

In diesem Abschnitt werden zunächst die strukturellen Details und die magnetischen Eigenschaften der undotierten Polykristalle und eines $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall besprochen. Diese Proben wurden, wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben, synthetisiert. Die möglichen Ursachen der kolossalen dielektrischen Konstante in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ werden im Anschluss an die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie detailliert diskutiert. Einen weiteren Mosaikstein zur Aufklärung der physikalischen Eigenschaften von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ liefern die Ergebnisse der optischen Spektroskopie, die einen interessanten Einblick in die elektronischen Übergänge und Phononenanregungen von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ermöglicht.

5.1.1 Strukturanalyse

Die strukturelle Analyse, durchgeführt mit Röntgendiffraktion und Elektronenmikroskopie, der undotierten polykristallinen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Proben, welche sich nur durch Variation der Sinterzeiten (3 h, 24 h, 48 h und 72 h) in ihrer Präparation unterscheiden wurde bereits, genauso wie die Charakterisierung des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls mittels Lauekamera, in Referenz [90] detailliert behandelt. Da die Kenntnis der strukturellen Details von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ für das Verständnis der magnetischen und dielektrischen Eigenschaften notwendig ist, wird im Folgenden vor allem die Struktur nochmals genauer betrachtet. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ besitzt eine Perowskit-ähnliche Struktur der Formel $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. Es teilen sich hierbei die Ca^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen den A-Platz ($\text{Ca} \rightarrow \text{A}$ und $\text{Cu} \rightarrow \text{A}'$) und das Ti^{4+} -Ion befindet sich auf dem B-Platz. Die kubisch-raumzentrierte $Im\bar{3}$ Struktur von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit einer Kantenlänge von $a = 7,391 \text{ \AA}$ ist in Abbildung 5.1 als Superzelle mit 20 Atomen (beinhaltet zwei Einheitszellen) dargestellt. Die Ca^{2+} -Ionen (gelb) sitzen auf den Ecken und in der Mitte des kubischen Gitters. Auf den Kanten sind die Cu^{2+} -Ionen (blau) lokalisiert, welche quadratisch planar¹ von O^{2-} -Ionen (rot) umgeben sind. Die Normalenvektoren dieser

¹Werden die weiter, als der Bindungsabstand zweier Cu-Atome, entfernten O-Atome berücksichtigt, ergibt sich eine verzerrt kuboktaedrische Koordination, was allerdings die Bindungseigenschaften des Cu-Atoms kaum beeinflusst.

Kupferoxidebenen, welche in Abbildung 5.1 (b) exemplarisch für drei Kupferatome mit orangenen Ebenen dargestellt sind, zeigen in $[100]$ -, $[010]$ - und $[001]$ -Richtung. Die Sauerstoffionen sind gleichzeitig zur quadratisch planaren Koordination der Kupferionen auch oktaedrisch zu den Ti^{4+} -Ionen (cyan) koordiniert. Der Größenunterschied der Kalzium- und Kupferionen ($r_{\text{Cu}^{2+}} \approx 57 \text{ pm}$ und $r_{\text{Ca}^{2+}} \approx 100 \text{ pm}$)² führt zu einer regelmässigen Verkippung dieser TiO_6 -Oktaeder. In Abbildung 5.1 (a) ist die Verkippung dieser Oktaeder deutlich zu erkennen.

Die undotierten Polykristalle liegen phasenrein vor und weisen aufgrund des unterschiedlich langen Sinterns verschieden große Körner auf.³ Dies stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur [1, 3, 7, 20, 92, 93] überein. Die Korngrößen der einzelnen gesinterten Proben sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Bei der Diskussion der dielektrischen Eigenschaften der $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramiken (siehe Abschnitt 5.1.3.2) spielt die Korngröße eine wichtige Rolle. Daher sind in Abbildung 5.10 für die 3 h und 48 h gesinterten Proben zur Verdeutlichung der Oberflächenstruktur Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop gezeigt. Weiterhin wurde auch ein Poliervorgang, zur Manipulation der Oberfläche, an der 48 h gesinterten Probe durchgeführt (siehe auch Tabelle 5.1). Zudem gibt es im $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ häufig leichte unsystematische Abweichungen von der idealen Sauerstoffstöchiometrie (siehe z. B. Tabelle 5.4).

Probe $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	Korngröße (μm)
3 h	2-6
24 h	3-10
48 h	80-200
72 h	100-250
48 h (vor dem Polieren)	80-200
48 h (nach dem Polieren)	80-200

Tabelle 5.1: Aufgelistet sind die Korngrößen der unterschiedlich lange (3 h, 24 h, 48 h und 72 h) gesinterten undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Polykristalle, sowie die der 48 h gesinterten Probe vor und nach einem Poliervorgang.

Der $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall zeigt in der Lauediffraktion Reflexe, welche der angesprochenen Struktur eindeutig zugeordnet werden können [90]. Mit Hilfe von EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) sowie der Oberflächenanalyse mit SE (*Secondary Electrons*) und BSE (*Back Scattered Electrons*) wurde dennoch eine geringe Anzahl TiO_2 - und CuO -Einschlüsse festgestellt.

Motiviert durch mögliche interne Grenzflächen in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ werden im Folgenden verschiedene Ursachen hierfür diskutiert (siehe Abschnitt 3.4.2). Deren Kenntnis ist für die Klärung des Ursprungs der kolossalen dielektrischen Konstante in Abschnitt 5.1.4 von besonderer Bedeutung. Durch strukturelle Defekte, Zwillingsbildung und nanoskalige Unordnung können solche internen Grenzflächen ausgebildet werden. Von Whangbo und Subramanian [188] wird beispiels-

²Durch die Verzerrung der Gitterstruktur ist eine exakte Angabe der Ionenradien aufgrund der Koordination (quadratisch planar oder kubooktaedrisch) nicht möglich.

³Untersuchung der Korngrößen mit dem Elektronenmikroskop ESEM XL30, FEI Company am Anwenderzentrum für Material- und Umweltforschung, Augsburg.

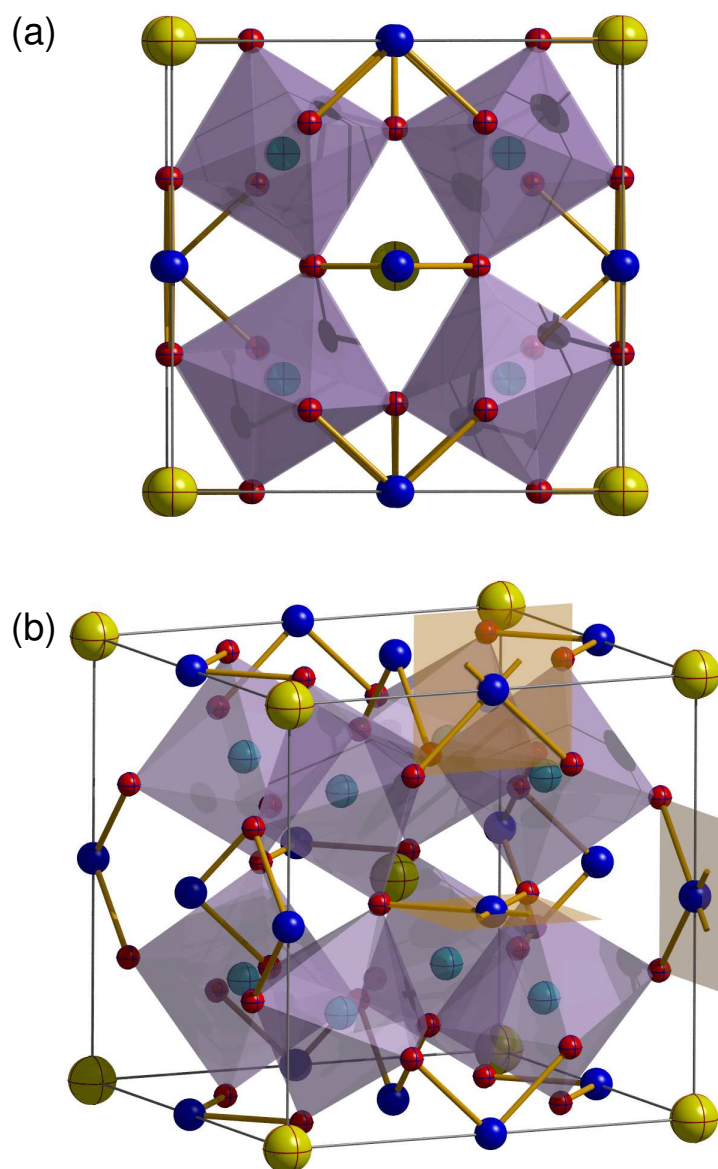


Abbildung 5.1: Superzelle (zwei Einheitszellen) von kubisch raumzentriertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit Ca^{2+} -Ionen (gelb) auf den Ecken und im Zentrum, sowie Cu^{2+} -Ionen (blau) auf den Kanten, welche quadratisch planar von O^{2-} (rot) umgeben sind. Die Sauerstoffionen sind zudem oktaedrisch um die Ti^{4+} -Ionen (cyan) koordiniert. In (a) ist die Aufsicht auf eine Seitenfläche zur Verdeutlichung der Verkippung der TiO_6 -Oktaeder gezeigt. Dagegen sind in (b) alle Raumrichtungen zu erkennen und zusätzlich auch exemplarisch die Orientierung der Kupferoxidebenen (orange) für drei Kupferatome skizziert.

weise detailliert die Möglichkeit des Auftretens von Zwillingsbildung durch strukturelle Defekte diskutiert. Diese Zwillingsgrenzen, wie z. B. Abbildung 5.2 zeigt, können auf einem Ebenendefekt basieren und dadurch als isolierende Grenzflächen wirken. Ein solcher Ebenendefekt kann zu einer lokalen Veränderung der Valenzen $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ und $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ führen. Daraus folgt auch, dass Sauerstofffehlstellen vorhanden sein müssen, um für einen Ladungsausgleich zu sorgen. Bei einer Zwillingsbildung, welche höchstwahrscheinlich nur parallel zu den (100)-, (010)- und (001)-Ebenen möglich ist, werden Cu-O und Ti-O Bindungen aufgebrochen. Dies wiederum führt zu der angesprochenen Erniedrigung der Valenzen von Kupfer und Titan. In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass die Leitfähigkeit von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ durch Hüpfleitung von an Cu^{2+} -Ionen lokalisierten Elektronen dominiert wird. Somit verdoppelt sich einerseits durch den Vorgang $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ die Distanz für das „Hüpfen“ der Ladungsträger und andererseits erhöht sich auch die lokale Unordnung. Verantwortlich hierfür sind die Sauerstofffehlstellen sowie verzerrte TiO_5 -Einheiten. Die hieraus entstandene Potentialbarriere verringert zusammen mit der erwähnten Unordnung die Leitfähigkeit dieses Ebenendefekts, welche auf der Zwillingsbildung beruht, deutlich im Vergleich zur restlichen Probe [64]. Mit Hilfe von hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) wurden solche Zwillingsgrenzen in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ von Fang und Liu [51] nachgewiesen.

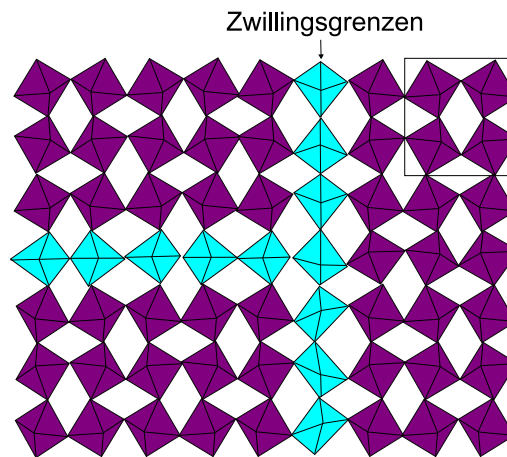


Abbildung 5.2: Mögliche Anordnung von Zwillingsgrenzen in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Die „normalen“ verkippten TiO_6 -Oktaeder sind lila, die verzerrten TiO_6 -Oktaeder nach Kolev *et al.* [89] bzw. TiO_5 -Polyeder nach Whangbo und Subramanian [188] sind blau markiert. Vier Oktaeder entsprechen der $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Superzelle aus Abbildung 5.1 (mit schwarzem Quadrat angedeutet).

Die optische Spektroskopie (siehe Abschnitt 5.1.5) liefert wichtige Erkenntnisse über die intrinsischen Eigenschaften durch die Analyse der verschiedenen infrarotaktiven Phononenmoden. Neben diesen infrarotaktiven Moden gibt es auch Moden, welche mit Ramanspektroskopie untersucht werden können. Kolev *et al.* [89] analysierte ein polarisiertes Ramanspektrum eines $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls in einem Temperaturbereich von 20 K bis 600 K. Die fünf erwarteten aktiven Moden zeigten keine Anomalien bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Modenfrequenzen. Dies ist konsistent mit der Erwartung, dass keine atomare Verschiebung in diesem Tem-

peraturbereich, wie es z. B. in klassischen ferroelektrischen Kristallen (siehe Abschnitt 3.2.1) der Fall ist, vorliegt. Allerdings fanden Kolev *et al.* [89] in deren Ramanspektrum von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ eine weitere unerwartete Linie. Diese tritt zu tiefen Temperaturen hin deutlich in Erscheinung und wird mit Vibrationen von verzerrten TiO_6 -Oktaedern erklärt. An Zwillingsgrenzen kann eine wie in Abbildung 5.2 skizzierte Verzerrung auftreten. Somit ist ein weiterer Hinweis auf mögliche interne Grenzflächen, welche auf Zwillingsbildung basieren, gegeben [89].

Doch nicht nur Zwillingsgrenzen können in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ursachen für interne Grenzflächen sein, sondern auch Unordnung im nanoskaligen Bereich [189, 199]. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ weist eine Perowskit-ähnliche Struktur auf, bei der sich Kupfer- und Kalziumionen den A-Platz eines Perowskits teilen. Mit Hilfe von QED⁴ (*Quantitative Electron Diffraction*) und EXAFS⁵ (*Extended Xray Absorption Fine Structure*) wurden von Zhu *et al.* [199] die Strukturfaktoren von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ und die lokale Struktur um ausgewählte Atome bestimmt. Hierbei stellte er fest, dass ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Kupferatomen Kalziumplätze besetzt und umgekehrt. Diese kurzreichweitige lokale Unordnung kann durch Kupfer auf dem Kalziumplatz zu einer Metall-ähnlichen Polarisierbarkeit (siehe Kapitel 3.5), d. h. zu einer enorm erhöhten dynamischen elektronischen Antwort in einer eher isolierenden Umgebung, führen. Zusammenfassend bedeutet dies, dass in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ hauptsächlich isolierende Bereiche vorliegen, welche aufgrund von Cu/Ca Unordnung mit Bereichen außergewöhnlich großer dielektrischer Konstanten durchsetzt sind. Somit würde die Ausbildung interner Grenzflächen auf nanoskaliger Unordnung beruhen. Können durch gezielte Substitutionen auf dem A-Platz die physikalischen Eigenschaften verändert werden? Dieser Frage wird unter anderem in Abschnitt 5.3 bei der Analyse von $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nachgegangen.

Die Auswirkungen dieser angesprochenen internen strukturellen Grenzflächen auf die dielektrischen Eigenschaften werden in Kapitel 5.1.4 diskutiert und mit weiteren möglichen Grenzflächen, wie z. B. Korngrenzen oder Verarmungszonen durch Ausbildung von Dioden, verglichen.

5.1.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische molare Suszeptibilität χ_m wurde im Rahmen dieser Arbeit in einem externen Magnetfeld von $H = 1000$ Oe in einem Temperaturbereich von 2 K bis 400 K mit einem SQUID Magnetometer (*Superconducting QUantum Interference Device*) bestimmt. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ zeigt einen antiferromagnetischen Übergang bei einer Néeltemperatur von $T_N \approx 25$ K. An diesem antiferromagnetischen Übergang ordnen die Kupferspins mit $S = \frac{1}{2}$ in ferromagnetischen Ebenen, welche antiferromagnetisch in $[111]$ -Richtung gestapelt sind (siehe Abbildung 5.3) [86]. In undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ tritt demnach eine einfache kollineare antiferromagnetische Struktur unterhalb der Ordnungstemperatur auf, da nur die Cu^{2+} -Ionen mit einer $3d^9$ -Konfiguration in diesem Übergangsmetalloxid ein magnetisches Moment tragen. Im stöchiometrischen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ist die Valenzschale von Ti^{4+} leer und hat damit keine ungepaarten Spins in dieser Schale. Weiter-

⁴Mit dieser Methode können durch Synchrotronstrahlung Strukturfaktoren, welche sensitiv auf Valenzelektronen sind, untersucht werden [200].

⁵Mit dieser Röntgenabsorptionsspektroskopie kann die Art, Anzahl und Entfernung von Liganden eines bestimmten chemischen Elements in einem Festkörper bestimmt werden.

hin kann die magnetische Austauschwechselwirkung in dieser Perowskit-ähnlichen Verbindung mit Superaustausch und Spin-Bahn Kopplung erklärt werden. Der direkte magnetische Austausch zwischen den einzelnen Kupferionen ist dagegen aufgrund der Distanz vernachlässigbar klein, da die Wellenfunktionen der Cu^{2+} -Ionen mit zunehmendem Abstand stark abfällt.

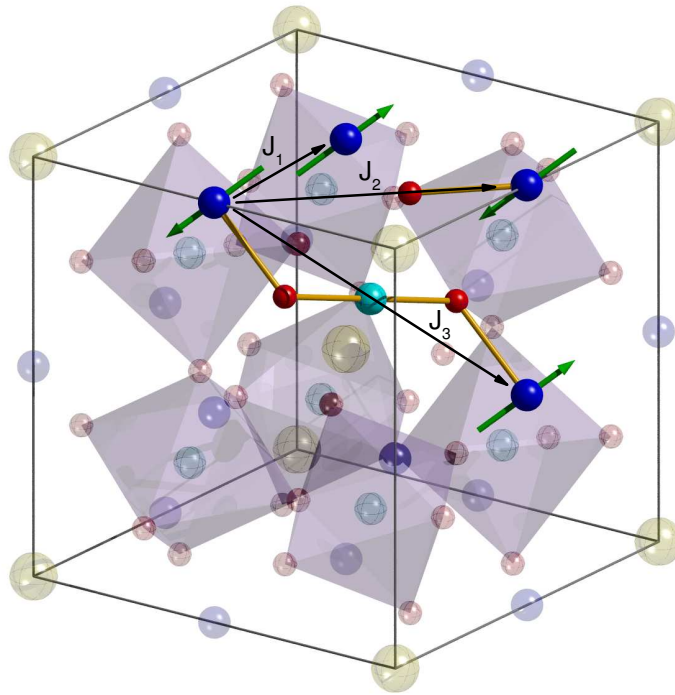


Abbildung 5.3: Magnetische Struktur eines ausgewählten Kupferions (blau), welches mit möglichen Nachbarionen wechselwirken kann. Es existieren drei verschiedene (J_1 , J_2 und J_3) Austauschpfade. Die Kupferspins (mit grünen Pfeilen gekennzeichnet) sind parallel zur $[111]$ -Richtung orientiert. Analog zur Abbildung 5.1 sind die Sauerstoffionen rot und die Titanionen hellblau markiert.

In Abbildung 5.3 sind, nach Lacroix [101] und Kim *et al.* [86], der direkte Austauschpfad J_1 und die indirekten Wechselwirkungspfade, J_2 und J_3 , skizziert. Wie schon angesprochen, ist für einen direkten Austausch (J_1) die Distanz mit $d = 3,7 \text{ \AA}$ zwischen den Kupferionen zu groß [101]. Der indirekte Austausch der $S = \frac{1}{2}$ magnetischen Momente ist dagegen über mehrere Austauschpfade möglich: Über O^{2-} -Ionen (J_2), mittels Ti^{4+} -Ionen (J_3), welche einen dreifach entarteten t_{2g} Grundzustand aufweisen oder über O^{2-} und Ti^{4+} -Ionen mit fünf nicht entarteten Grundzuständen [60, 81, 86]. Der exakte Mechanismus ist noch ungeklärt, allerdings weisen Berechnungen von Kim *et al.* [86] darauf hin, dass der Superaustausch über das Ti^{4+} -Ion (J_3) sehr wahrscheinlich ist. Hierbei ist die primäre Austauschenergie ungefähr 4 meV, was der Größenordnung der beobachteten Néeltemperatur von etwa $T_N \approx 25 \text{ K}$ entspricht.

Im Kapitel 5.2 wird auf dotierte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Verbindungen eingegangen, bei denen sowohl auf dem Titanplatz, als auch auf dem Kupferplatz geringe Substitutionen vorgenommen wurden.

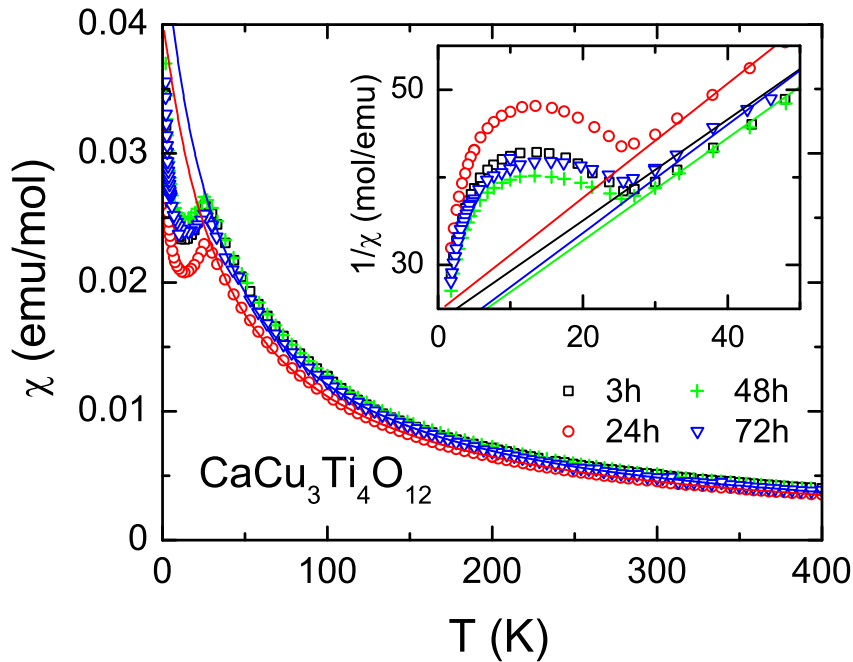


Abbildung 5.4: Temperaturabhängige molare magnetische Suszeptibilitäten von polykristallinen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramiken, welche 3 h, 24 h, 48 h und 72 h lang gesintert wurden. Die inversen magnetischen Suszeptibilitäten sind im Einschub gezeigt. Die Linien entsprechen der Beschreibung des magnetischen Verhaltens oberhalb der Ordnungstemperatur mit einer Curie-Weiss Näherung (exemplarisch für zwei Proben im Hauptbild sowie für alle Proben im Einschub gezeigt) [91].

Im vorliegenden Modell des Superaustausches über das Ti^{4+} -Ion ist leicht zu erkennen, dass schon kleine Veränderungen an der Stöchiometrie bzw. eine Substitution des Titanions die magnetischen Eigenschaften stark beeinflussen können.

Bei undotierten polykristallinen Proben, welche unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur eine einfache kollineare antiferromagnetische Struktur aufweisen, wird dagegen zunächst der Einfluss der Sinterzeit auf die magnetischen Eigenschaften geklärt. In Abbildung 5.4 ist die temperaturabhängige molare magnetische Suszeptibilität für 3 h, 24 h, 48 h und 72 h lang gesintertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ gezeigt. Tabelle 5.2 listet die zugehörigen Werte der Curie-Weiss Temperatur Θ_{CW} , der Néeltemperatur T_N und das effektive magnetische Moment μ_{eff} auf. Die Curie-Weiss Temperaturen Θ_{CW} und effektiven magnetischen Momente μ_{eff} werden aus den Parametern eines Curie-Weiss Fits (Gleichung (2.36)) der Messdaten bestimmt. Hierbei wird eine Gerade, wie im Einschub von Abbildung 5.4 für tiefe Temperaturen dargestellt ist, an die inverse molare Suszeptibilität im Temperaturbereich von ca. 100 K bis 400 K angenähert. Die Qualität des Fits ist anhand von zwei Linien für die 24 h und 72 h Probe im Hauptbild der Abbildung 5.4 im Bereich der höheren Temperaturen demonstriert. Die Néeltemperatur $T_N = 25,4(2)$ K der $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramiken variiert hierbei nur geringfügig und entspricht in etwa den Werten aus der Literatur [60, 86, 101]. Somit scheint die Néeltemperatur nicht durch die Sauerstoffstöchiometrie oder das Kornwachstum beeinflusst zu werden.

Das paramagnetische Moment liefert interessante Erkenntnisse über die Kopplung der Kupfer-spins. Für dieses Moment konnte ein Durchschnittswert von $\mu_{\text{eff}} \approx 3,55(14)\mu_{\text{B}}$ aus den Werten in den Tabellen 5.2 und 5.5 ermittelt werden. Im Vergleich zu diesem Wert weist das theoretisch erwartete Moment für ein Cu^{2+} -Ion (ohne Berücksichtigung des Bahndrehimpulses) $\mu_{\text{eff,theoretisch}} \approx 3,0\mu_{\text{B}}$ ⁶ eine signifikante Abweichung auf. Berechnet aus dem experimentell bestimmten paramagnetischen Moment ergibt sich der effektive g -Wert für Cu^{2+} zu $g = 2,36$. Dieser g -Wert ist deutlich erhöht und kann auf Spin-Bahn-Kopplung der Cu^{2+} -Ionen zurückgeführt werden. Dies ist allerdings nach Lacroix [101] nicht ungewöhnlich für diese Kupfer-3d⁹ Systeme.

Probe	Θ_{CW}/K	T_N/K	$\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}$
3 h	40,9	25,6	3,73
24 h	37,9	25,3	3,50
48 h	36,0	25,4	3,70
72 h	34,6	25,6	3,60

Tabelle 5.2: Curie-Weiss Temperatur Θ_{CW} , Néeltemperatur T_N , und effektives magnetisches Moment pro Formeleinheit μ_{eff} für undotiertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit unterschiedlichen Sinterzeiten nach Krohns *et al.* [94].

Im Gegensatz zu dem beobachteten Verhalten der Ordnungstemperatur und des paramagnetischen Moments scheint die Curie-Weiss Temperatur von der Sinterzeit signifikant beeinflusst zu werden. Bei den undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Proben nimmt Θ_{CW} mit steigender Sinterzeit von 41 K auf 35 K ab, was nicht durch experimentelle Ungenauigkeit begründet ist (siehe Tabelle 5.2). Vorwegnehmend ist zu sagen, dass bei der Betrachtung der dielektrischen Eigenschaften dieser Proben (siehe Abschnitt 5.1.3) sich der Wert für die kolossale dielektrische Konstante mit zunehmender Sinterzeit deutlich erhöht ($\epsilon'_{3\text{h}} \approx 2 \times 10^3 \rightarrow \epsilon'_{72\text{h}} \approx 5 \times 10^4$) [93]. Demnach scheint es eine klare inverse Korrelation von Θ_{CW} mit dem Wert der kolossalen dielektrischen Konstante ϵ' zu geben. Über die Ursache für diese Korrelation lässt sich bisher nur spekulieren: Es ist höchst unwahrscheinlich, dass Kornwachstum (siehe Abbildung 5.10) einen Einfluss auf den magnetischen Austausch, für welches die Curie-Weiss Temperatur ein Maß ist, hat. Vielmehr ist anzunehmen, dass die Sauerstoffstöchiometrie und die Homogenität der Proben die wichtigeren Faktoren sind, um diese Korrelation zu beschreiben. Aber im Rahmen der experimentellen Messgenauigkeit lassen sich weder bei der Sauerstoffstöchiometrie noch bei der Homogenität eine signifikante Änderung durch die Sinterzeit feststellen. Weiterhin muss auch der Einfluss des Sauerstoffions auf den antiferromagnetischen Superaustausch betrachtet werden. Denn der Hauptmechanismus des magnetischen Austauschs findet, wie von Lacroix [101] beschrieben und bereits diskutiert, über das Titanion statt. Der Superaustausch über Sauerstoffionen spielt dagegen (bisher) eine untergeordnete Rolle. Ist dieser Mechanismus (siehe Austauschpfad J_2 in Abbildung 5.3) doch bedeutender

⁶Es wird hier für ein Kupferion ein paramagnetisches Moment mit $p(\text{berechnet}) = 2[S(S+1)]^{\frac{1}{2}} = 1,73$ verwendet. Da in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ aber drei Kupferatome pro Einheitszelle vorliegen, erhöht sich demnach das effektive Moment pro Formeleinheit (f. u.).

als angenommen oder beruht das Verhalten auf einem anderen Effekt? Von diesem Standpunkt aus lässt sich der starke Einfluss auf den Magnetismus durch das Sintern nicht erklären. Zudem ist noch ungeklärt, warum eine deutliche Änderung in Θ_{CW} nicht zu einer gleichzeitigen Änderung in der magnetischen Ordnungstemperatur führt. Somit bleiben beim Magnetismus der undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Proben einige Fragen offen.

5.1.3 Dielektrische Spektroskopie

Zunächst werden die temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften undotierter polykristalliner $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Proben und eines $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls gezeigt. Im Anschluss daran wird die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften genauer betrachtet und die erhaltenen Daten werden mit einem Ersatzschaltbild angefitet und analysiert. Aus den Fitparametern lassen sich Werte für die Leitfähigkeiten und dielektrischen Konstanten der einzelnen Beiträge bestimmen. Die möglichen Ursachen für das dielektrische Verhalten diskutiere ich im Anschluss und erläutere interne bzw. externe Grenzflächenpolarisationen als Mechanismen für das Auftreten von kolossalen Dielektrizitätskonstanten.

5.1.3.1 Dielektrische Spektroskopie - Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften wurde an undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Proben schon detailliert in Referenz [90] besprochen. Daher sind hier exemplarisch für das temperaturabhängige Verhalten der dielektrischen Eigenschaften in Abbildung 5.5 die Dielektrizitätskonstante ϵ' bei einer Frequenz für die polykristallinen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Proben und in Abbildung 5.6 die Dielektrizitätskonstante ϵ' und die Leitfähigkeit σ' für ausgewählte Frequenzen für den $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall gezeigt. Letztere Darstellung entspricht der Abbildung 2 (a) in der Pionierarbeit von Homes *et al.* [73] und dient dem direkten Vergleich mit dieser Publikation, da in diesem erstmals eine detaillierte dielektrische Charakterisierung gezeigt ist.

An dieser Stelle gehe ich auf den Einfluss der Sinterzeit auf die dielektrischen Eigenschaften der $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristalle nur kurz ein, da dies bei der Frequenzabhängigkeit im folgenden Abschnitt 5.1.3.2 genauer behandelt wird. Bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit von ϵ' für 121 Hz der unterschiedlich lange gesinterten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Polykristalle in Abbildung 5.5 ist deutlich erkennbar, dass der Sintervorgang einen großen Einfluss auf die kolossale dielektrische Konstante (hier ist das Plateau in ϵ' gemeint, welches in einem breiten Temperaturbereich annähernd konstant ist) hat. Durch eine Verlängerung der Sinterzeit bei gleichbleibenden Bedingungen (Details siehe Abschnitt 4.4.1) von 3 h auf 72 h erhöht sich $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ fast um den Faktor 20. Interessanterweise bleibt die Temperatur, bei der $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ stufenförmig (typische Signatur einer Relaxation) auf den intrinsischen Wert der Permittivität abfällt, fast gleich. Zur Verdeutlichung des Einflusses der Sinterzeit ist im Einschub der Wert der kolossalen dielektrischen Konstante über die Sinterzeit aufgetragen. Ausgehend von dem eingezeichneten Verlauf (graue Linie) von ϵ' , sättigt dieses bei ungefähr 100 h, d. h. die höchst mögliche Dielektrizitätskonstante lässt sich mit dieser Sinterdauer erreichen. Auf die Erklärungen hierfür wird im folgenden Abschnitt 5.1.3.2 bei der Diskussion der Abbildung 5.10 eingegangen.

Abbildung 5.6 zeigt die temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls für zwei verschiedene Metallkontakte: Leitsilber (Symbole) und gesputtertes Gold (durchgezogene Linien). In beiden Fällen werden für niedrige Frequenzen und hohe Temperaturen kolossale Werte für die Dielektrizitätskonstante ϵ' erzielt. Allerdings ist ϵ' bei der Messung mit Goldkontakten mit $\epsilon'_{\text{kolossal}} \approx 2 \times 10^5$ signifikant höher als bei verwendetem Leitsilber ($\epsilon'_{\text{kolossal}} \approx 2 \times 10^4$) [93]. Dies entspricht auch den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie an Polykristallen in der Literatur [90, 92, 119, 120].

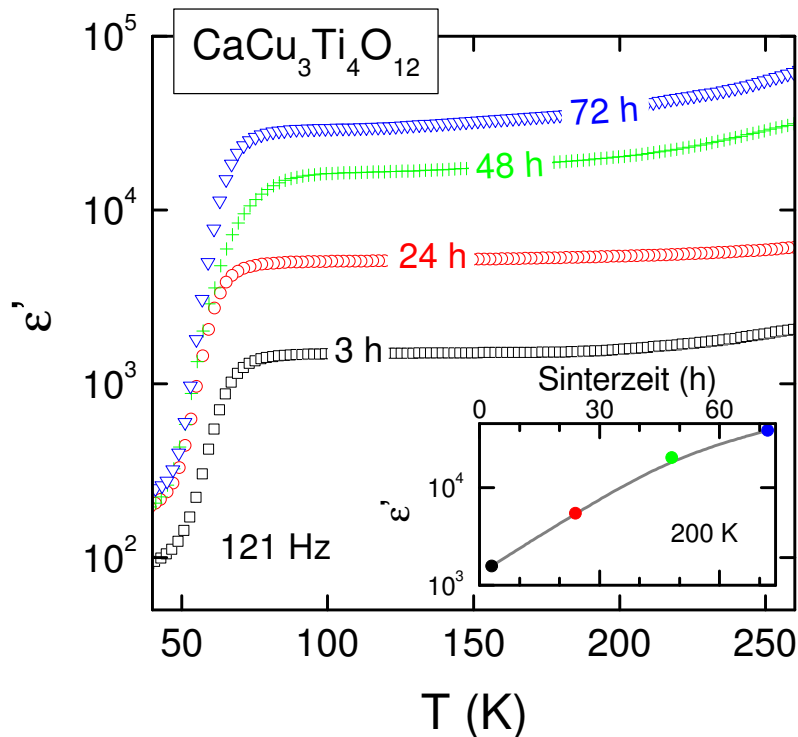


Abbildung 5.5: Temperaturabhängige dielektrische Konstante ϵ' für undotierte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken bei 121 Hz. Gezeigt sind Polykristalle, welche unterschiedlich lange bei gleichen Bedingungen gesintert wurden (3 h, 24 h, 48 h und 72 h). Der Einschub zeigt den Wert der kolossalen dielektrischen Konstante als Funktion der Sinterzeit, wobei die eingezeichnete Linie der Übersicht dient [91].

Dieser deutliche Unterschied der dielektrischen Eigenschaften durch die Verwendung von unterschiedlichen Metallkontakten wurde in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit einer Grenzflächenpolarisation an der Oberfläche der Probe – einem SBLC Mechanismus (siehe Kapitel 2.1.4 und 3.4.2) – erklärt [92, 93, 120, 185]. Eine detaillierte Beschreibung der Ursachen für SBLC in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ wird in Abschnitt 5.1.4.2 geliefert. Weiterhin weist die dielektrische Permittivität einen für eine Relaxation typischen stufenförmigen Verlauf auf, bei dem ϵ' mit abnehmender Temperatur kleiner wird. Diese Stufe hängt zusätzlich noch von der gewählten Messfrequenz ab: Desto höher die Frequenz, umso mehr schiebt diese Stufe zu höheren Temperaturen hin. Ein Modell zur Beschreibung dieses Verhaltens, welches für $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mittlerweile allgemein anerkannt ist, ist die

Maxwell-Wagner Relaxation (siehe Abschnitt 2.1.4).

Bei der Messung mit Leitsilberkontakten weist $\epsilon'(T)$ eine zusätzliche Relaxation auf. Anschließend an die schon erwähnte Relaxation folgt ein weiterer Anstieg der dielektrischen Konstante (vergleiche z. B. die 5 Hz-Kurve oberhalb 180 K) von $\epsilon'_{5\text{ Hz}}(150\text{ K}) \approx 2 \times 10^4$ auf $\epsilon'_{5\text{ Hz}}(250\text{ K}) \approx 8 \times 10^4$. Dieser Anstieg ist der ersten „Hauptrelaxation“ überlagert und führt zu höheren Werten in ϵ' . Bei der Messung der dielektrischen Eigenschaften mit gesputterten Goldkontakten ist diese zweite Relaxation nicht erkennbar. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass diese zweite Relaxation durch die stärkere erste „Hauptrelaxation“ überlagert wird. Für die Ursachen einer zweiten Relaxation existieren verschiedene Modelle, wie beispielsweise eine Metall-Isolator-Halbleiter Diode oder das gleichzeitige Auftreten von inneren und äußeren Grenzflächen. Dies wird in Abschnitt 5.1.4 genauer behandelt [92, 93].

Die Leitfähigkeit σ' und der dielektrische Verlust ϵ'' sind direkt miteinander über Gleichung (2.24) verknüpft. Deswegen wurde in Abbildung 5.6 auf die Darstellung von ϵ'' verzichtet, da eine solche Darstellung ähnlich zu der von σ' ist und auch die charakteristischen Maxima enthalten sind, welche mit der Temperatur verschoben werden. Bei genauer Betrachtung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit in Abbildung 5.6 (b) fällt auf, dass die linke Flanke der Maxima der einzelnen Frequenzen (hier: $\nu \geq 100\text{ Hz}$) bei beiden verwendeten Metallkontakten für niedrige Temperaturen ineinander übergehen. Der Peak in σ' an der Stufe von ϵ' ist eine typische Signatur für eine Relaxation, welche hier als eine Maxwell-Wagner Relaxation angesehen wird und durch ein Ersatzschaltbild beschrieben werden kann (siehe Kapitel 2.1.6). Eine für diese Relaxation wichtige Kenngröße ist die Relaxationszeit⁷ τ (siehe Abschnitt 2.1.3). Die linke Flanke dieses Peaks erfüllt die Vorgabe $\nu > 1/(2\pi\tau)$. Das bedeutet hier im Modell mit dünnen isolierenden Schichten, dass deren Kapazität, welche zu einer kolossalen Dielektrizitätskonstante führt, kurzgeschlossen wird und die intrinsischen Eigenschaften von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ detektiert werden. Die in Abbildung 5.6 (b) eingezeichnete gestrichelte Hilfslinie gibt somit die dc-Leitfähigkeit des Bulkmaterials wieder, welche auch für beide verwendete Metallkontakte gleich ist. Die Abweichung bei hohen Frequenzen und niedrigen Temperaturen, wie beispielsweise bei 1 MHz unterhalb von 70 K, weist auf eine frequenzabhängige intrinsische Leitfähigkeit aufgrund von Hüpfleitung (siehe Abschnitt 2.1.5) hin. Doch nicht nur für die Bulkleitfähigkeit ist eine Hilfslinie eingezeichnet (zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind alle Linien leicht nach unten verschoben), sondern jeweils auch für die rechte Flanke der Peaks, welche den Beitrag zur Leitfähigkeit der isolierenden Schichten wiedergeben (strichpunktierte Linien). Der Unterschied zwischen den Ergebnissen mit unterschiedlichen Metallkontakten fällt sehr deutlich aus. Einen ungefähr 100fach höheren Wert weist der temperaturabhängige Verlauf der Leitfähigkeit der isolierenden Schicht bei der Messung mit gesputtertem Gold im Vergleich zur Leitsilbermessung auf. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 5.1.4.2 detaillierter diskutiert.

⁷Die Relaxationszeit τ gibt die Zeit bzw. Frequenz des Maximums des dielektrischen Verlusts ϵ'' für eine Debye-Relaxation an (siehe auch Abbildung 2.2). Hier wird allerdings die Temperatur- und nicht die Frequenzabhängigkeit betrachtet. Dadurch, dass es für jede Temperatur aber eine Relaxation mit einer spezifischen Relaxationszeit gibt, welche sich temperaturabhängig ändert, ergibt sich eine temperaturabhängige Stufe in $\epsilon'(T)$ und somit auch ein temperaturabhängiger Peak in $\epsilon''(T)$.

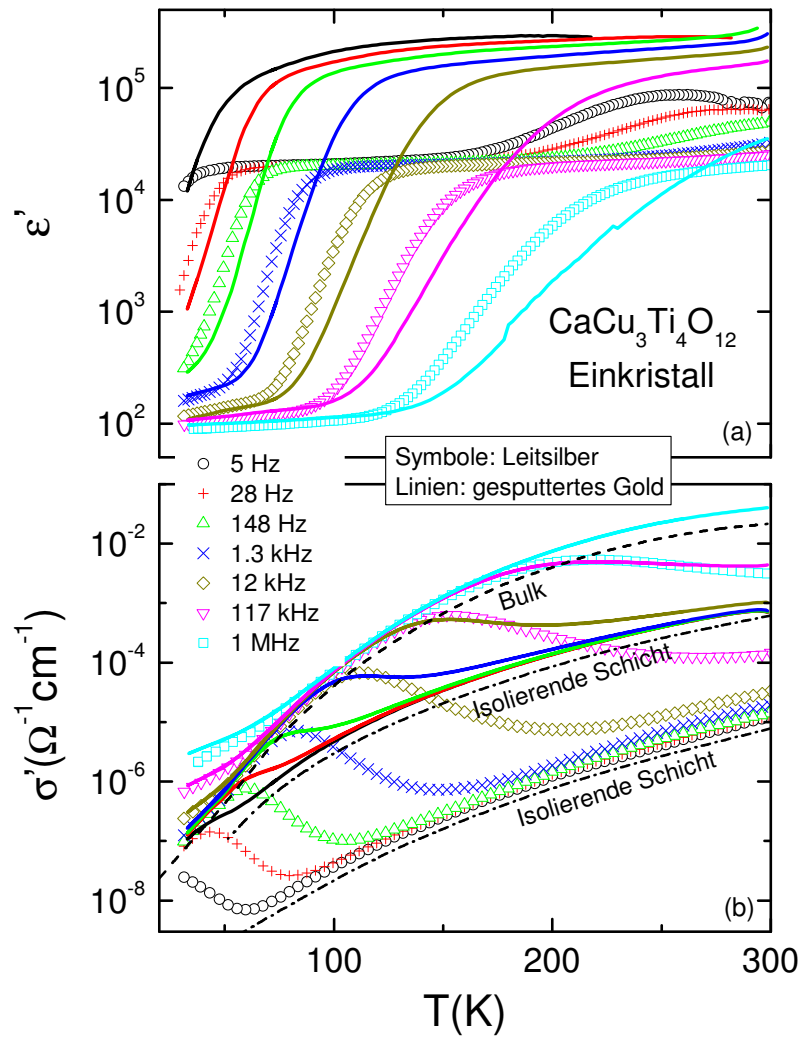


Abbildung 5.6: Temperaturabhängige dielektrische Konstante ϵ' (a) und Leitfähigkeit σ' (b) des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls mit Leitsilber (Symbole) und gesputtertem Gold (durchgezogene Linien) als Metallkontakt für ausgewählte Frequenzen. Die gestrichelten Linien in σ' (b) sind ein abgeschätzter Verlauf der intrinsischen Bulk-Leitfähigkeit (für beide Metallkontakte gleich) sowie der Leitfähigkeit der isolierenden Schichten (unterschiedlich). Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden diese Hilfslinien etwas nach unten verschoben [93].

Die Temperaturabhängigkeit der intrinsischen dc-Leitfähigkeit liefert wichtige Informationen über den Leitfähigkeitsmechanismus von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Hierzu wurde in Abbildung 5.7 die intrinsische dc-Leitfähigkeit in Arrheniusdarstellung ($100/T$ nach Gleichung (2.26), untere Abszisse) und in einer Darstellung für dreidimensionales „Variable Range Hopping“ ($T^{-1/4}$ nach Gleichung (2.27), obere Abszisse) aufgetragen. Die Symbole geben die Ergebnisse aus der Ersatzschaltbildanalyse der frequenzabhängigen Spektren (siehe Abbildung 5.8) wieder und die gestrichelten Linien die Bulkleitfähigkeit aus Abbildung 5.6 (b). Der abgeschätzte Verlauf der dc-Leitfähigkeit aus der Temperaturabhängigkeit von σ' passt hervorragend zu den Werten für die dc-

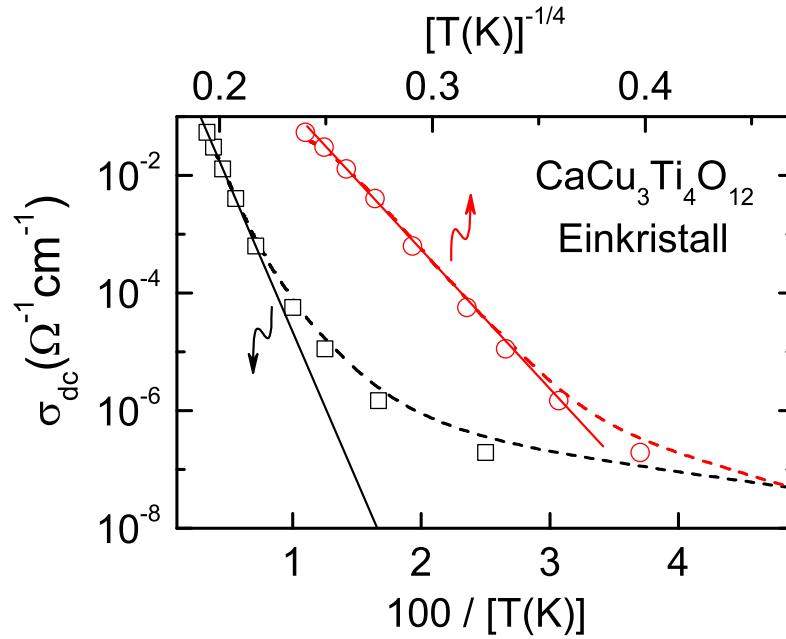


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit der „Bulk“-dc-Leitfähigkeit aus 5.6 (b). Zusätzlich sind Ergebnisse aus Fits (siehe Abbildung 5.8) gezeigt (Symbole). Beide Daten sind in zwei Auftragungen dargestellt: Die durchgezogenen Linien geben das Arrhenius bzw. das VRH Verhalten wieder [93].

Leitfähigkeit, welche aus Fits der frequenzabhängigen Spektren berechnet wurden. Folgt $\sigma_{\text{dc}}(T)$ einem Arrheniusgesetz, kann ein thermisch aktivierter Leitfähigkeitsprozess angenommen werden. Ist dagegen $\sigma_{\text{dc}}(T)$ linear in der Auftragung über $T^{-1/4}$, so liegt ein dreidimensionales VRH vor (siehe Kapitel 2.1.5). Die durchgezogenen Linien in Abbildung 5.7 markieren die linearen Bereiche von σ_{dc} . Nur bei hohen Temperaturen, d. h. $T > 150$ K, folgen die Messpunkte einem Verlauf des thermisch aktivierten Arrheniusverhaltens. In der $T^{-1/4}$ -Auftragung ist σ_{dc} jedoch in einem breiteren Temperaturbereich linear. Somit kann die dc-Leitfähigkeit eher mit dem VRH-Modell erklärt werden [93]. Im VRH-Modell wird zudem eine frequenzabhängige ac-Leitfähigkeit vorhergesagt (siehe auch Gleichung (2.28)), mit welcher die schon angesprochene Abweichung von der dc-Leitfähigkeit (z. B. bei 1 MHz unterhalb 70 K) beschrieben werden kann. Eine weitere Möglichkeit ist, dass für hohe Temperaturen die Leitfähigkeit einem Arrheniusverhalten und für niedrige Temperaturen einem VRH-Verhalten folgt [186, 196].

Exkurs: Leitfähigkeitsmechanismus in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Nachdem der Leitfähigkeitsmechanismus für die dielektrische Spektroskopie und die Interpretation der Messdaten von großer Bedeutung ist, soll hier in einem kurzen Exkurs auf die verschiedenen Mechanismen eingegangen werden. Theoretisch ist $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ein isolierendes Material. Dennoch weisen Experimente (unter anderem in den Referenzen [2, 41, 93]) auf halbleitende Eigenschaften von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ hin, deren Ursache bis jetzt noch nicht vollständig geklärt ist. Folgende Aussagen zu Arten der Ladungsträger bzw. Leitfähigkeiten existieren:

- Nach Whangbo und Subramanian [188] ist $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ein Halbleiter, dessen Leitfähigkeit auf der Hüpfleitung von an Cu^{2+} -Ionen lokalisierten Elektronen beruht.
- Zhang [195] zeigt, dass geringe Mengen an Ti^{3+} in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ vorliegen. Dadurch werden Ti^{3+} -O- Ti^{4+} Bindungen generiert, über welche, bei angelegtem dc-Feld, das Ti-3d Elektron in Ti^{3+} über das Sauerstoffion zu dem Ti^{4+} hüpfen kann. Die Ursache für das Auftreten von Ti^{3+} , welches durch Sauerstofffehlstellen kompensiert wird, ist das Sintern der Probe bei hohen Temperaturen, welches durch Zersetzungen solche O_2 -Defekte erzeugen kann.
- In dem Modell von Li *et al.* [108] wird von einer nicht-stöchiometrischen Besetzung des Kationplatzes ausgegangen. Zunächst reduziert bei hohen Sintertemperaturen ($T > 1050^\circ\text{C}$) Cu^{2+} zu Cu^+ . Durch diese Reduktion muss auf dem Kationplatz ein höherwertiges Ion einige Kupferionen substituieren. Dies erfolgt mit Ti^{4+} -Ionen, d. h. $3\text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{Ti}^{4+}$. Es ergibt sich folgende Formel: $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-3x}^{2+}\text{Cu}_{2x}^+\text{Ti}_x^{4+})_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Wird die Probe wieder abgekühlt, reoxidiert das Cu^+ erneut zu Cu^{2+} . Um die Ladungen zu kompensieren, reduziert Ti^{4+} auf dem Titanplatz zu Ti^{3+} . Hierbei geht wiederum ein Elektron, wie schon beim vorherigen Modell, in das Ti 3d-Leitungsband über. Somit liegt $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ als $\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}^{2+}\text{Ti}_x^{4+})_3(\text{Ti}_{4-6x}^{4+}\text{Ti}_{6x}^{3+})\text{O}_{12}$ vor. Allerdings ist x sehr klein ($< 0,0001$) und somit durch die meisten chemischen Techniken schwer zu detektieren.

Kommt die Bulkprobe mit einem Metall in Kontakt, so spielt die Art der Dotierung in der Probe eine bedeutende Rolle für die Ausbildung von beispielsweise Schottkydioden. Beruht die Leitfähigkeit auf Sauerstofffehlstellen liegt eine n -Dotierung vor. Dagegen ist bei einer Reduktion des Titan- bzw. des Kupferions von einer p -Dotierung auszugehen [40, 41].

5.1.3.2 Dielektrische Spektroskopie - Frequenzabhängigkeit

Im Folgenden werden die frequenzabhängigen dielektrischen Eigenschaften der undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Proben betrachtet. Abbildung 5.8 zeigt für verschiedene Temperaturen eine breitbandige Messung der dielektrischen Eigenschaften (Dielektrizitätskonstante, dielektrischer Verlust und Leitfähigkeit) des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls mit Leitsilberkontakten. Der Einschub stellt zusätzlich die Messung der Dielektrizitätskonstante dieses Kristalls mit besputtertem Gold dar. Die Referenzen [90] und [92] enthalten detailliertere Spektren von Messungen des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls mit Goldkontakten. Wie schon bei Abbildung 5.6 erwähnt, besteht zwischen den unterschiedlichen Metallkontakten ein enormer Unterschied in der kolossalen dielektrischen Konstante (vergleiche Einschub in Abbildung 5.8 mit Abbildung 5.8 (a)), d. h. im oberen Plateau der Dielektrizitätskonstante ($\epsilon'_{\text{Leitsilber}} \approx \frac{1}{10} \epsilon'_{\text{Gold}}$).

Ein weiterer deutlicher Befund ist das Auftreten einer zweiten Relaxation bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen (z. B. unterhalb von kHz bei 300 K). Die möglichen Ursachen für diese Grenzflächenrelaxation, welche auch auf einem Maxwell-Wagner Polarisationsmechanismus basiert, werden anschließend in Abschnitt 5.1.4 diskutiert. Die Maxwell-Wagner Relaxationen (zweite Relaxation und „Hauptrelaxation“) weisen einen stufenförmigen Abfall in

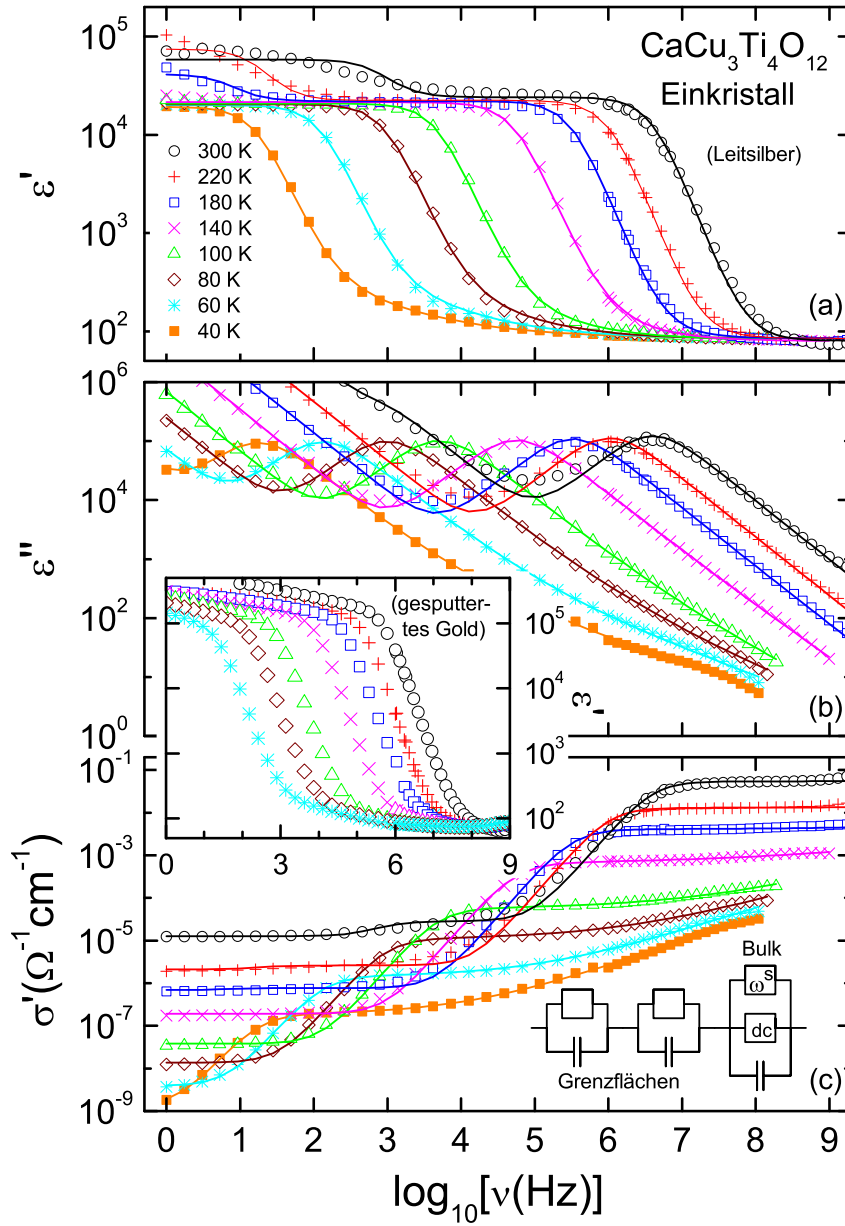


Abbildung 5.8: Frequenzabhängige dielektrische Konstante (a), dielektrischer Verlust (b) und Leitfähigkeit (c) des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls für verschiedene Temperaturen nach Krohns *et al.* [93]. Die Daten wurden mit einem Ersatzschaltbild (in (c) gezeigt) gefittet. Als Metallkontakt wurde Leitsilber verwendet. Zum Vergleich ist im Einschub die Messung der Dielektrizitätskonstante von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit gesputterten Goldkontakten dargestellt.

$\varepsilon'(\nu)$ auf mit gleichzeitig auftretenden lokalen Maxima in $\varepsilon''(\nu)$ ⁸ und Anstiegen in $\sigma'(\nu)$. Die Stufe in ε' schiebt mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen hin. Mit einem Ersatz-

⁸Das lokale Maximum der zweiten Relaxation ist nur für die 300 K-Kurve in Abbildung 5.8 (b) bei ca. 10^3 Hz angedeutet. Die restlichen Maxima sind in dieser Auftragung nicht erkennbar.

schaltbild, wie es in Abbildung 5.8 (c) gezeigt und in Abschnitt 2.1.6 beschrieben ist, können die Messdaten gefittet werden. In diesem Modell sind bei hohen Frequenzen die dünnen isolierenden Schichten (interne oder externe Grenzflächen – Möglichkeiten hierfür siehe Abschnitt 3.4.2), welche die in Serie geschalteten RC-Elemente hervorrufen, über ihre Kapazität kurzgeschlossen. Daraus folgt, dass für ausreichend hoch gewählte Frequenzen⁹ das intrinsische Verhalten von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ detektiert wird.

An dieser Stelle soll nochmals die Ersatzschaltbildanalyse und die zweite Relaxation genauer diskutiert werden. Für eine zweite Relaxation ist ein weiteres RC-Element erforderlich. Daraus resultiert, wie es in Abbildung 5.8 (c) gezeigt ist, das hier verwendete Ersatzschaltbild für die Beschreibung der Messdaten. Die Linien in Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse dieser Fits und zeigen, bis auf den Verlauf von $\varepsilon'(\nu)$ der zweiten Relaxation, eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Jedoch lässt sich $\varepsilon'(\nu)$ mit diesem Modell nicht exakt beschreiben. Im Gegensatz zur ersten „Hauptrelaxation“ scheint die zweite Relaxation ausgeschmierter zu sein, d. h. der Verlauf von $\varepsilon'(\nu)$ ist flacher und stärker verbreitet. Dies weist auf eine Verteilung von Relaxationszeiten τ dieses zweiten Mechanismus hin. Eine solche Verteilung von τ kann einer Heterogenität zugeordnet werden, was bedeutet, dass die dünne Schicht, auf welcher dieser Mechanismus basiert, über die ganze Probe verteilt unterschiedlich hinsichtlich der Zusammensetzung (z. B. Leitfähigkeit oder Dicke) ist.

Weiterhin ist $\varepsilon'(\nu)$ einer Relaxation normalerweise von einem lokalen Maximum in $\varepsilon''(\nu)$ und einer Schulter in $\sigma'(\nu)$ begleitet. Abbildung 5.8 zeigt dies beispielsweise bei $\nu \approx 10^3$ Hz und 300 K in $\sigma'(\nu)$, jedoch nicht sehr deutlich. Die Fit-Parameter geben dennoch Aufschluss über die Leitfähigkeit dieser zweiten isolierenden Schicht. Im Temperatur- und Frequenzbereich, in dem die zweite Relaxation auftritt, gilt für die gesamte dielektrische Antwort des Systems, dass die Summe der Widerstände beider¹⁰ dünner Schichten die Leitfähigkeit dominiert. Wird allerdings die zweite isolierende Schicht über die Kapazität kurzgeschlossen (siehe Abbildung 5.8 (c) 300 K und $\nu \approx 10^3$ Hz), ergibt sich die Kapazität und der Widerstand der dünnen Schicht der „Hauptrelaxation“. Durch die Analyse mit dem Ersatzschaltbild wird für die Kapazität (300 K-Kurve) der Schichten $C_2 = 14,4$ nF und $C_1 = 4,2$ nF, sowie für die Widerstände $R_1 = 37,6$ k Ω und $R_2 = 4,6$ k Ω ¹¹ ermittelt. Aufgrund der gleichen Größenordnung der Widerstände der dünnen Schichten ist in $\sigma'(\nu)$ bzw. $\varepsilon''(\nu)$ nur ein unscheinbarer Effekt, d. h. Stufen in $\sigma'(\nu)$ und Peaks in $\varepsilon''(\nu)$ erkennbar. Wie schon erwartet sind Bulk-Kapazität ($C_b = 10,7$ pF) und -Widerstand ($R_b = 12,2$ Ω) deutlich kleiner als die Werte für die dünnen Schichten.

Der Einfluss der Metallkontakte auf die dielektrischen Eigenschaften ist erheblich. Um dies zu verdeutlichen sind in Abbildung 5.9 die frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten für den $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall für zwei verschiedene Metallkontakte (Leitsilber und gesputtertes Gold) bei ausgewählten Temperaturen gezeigt. Diese Auftragung lässt darauf schließen, dass die intrinsischen Eigenschaften bei hohen Frequenzen beobachtet werden. Warum ist

⁹Zusätzlich hängt dies natürlich auch stark von der Temperatur ab.

¹⁰Es werden zwei isolierende Schichten als Mechanismen für beide Relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ angenommen.

¹¹Die Indizes 1 und 2 bezeichnen die zwei in Serie geschalteten RC-Elemente und der Index b das RC-Element für den Bulk.

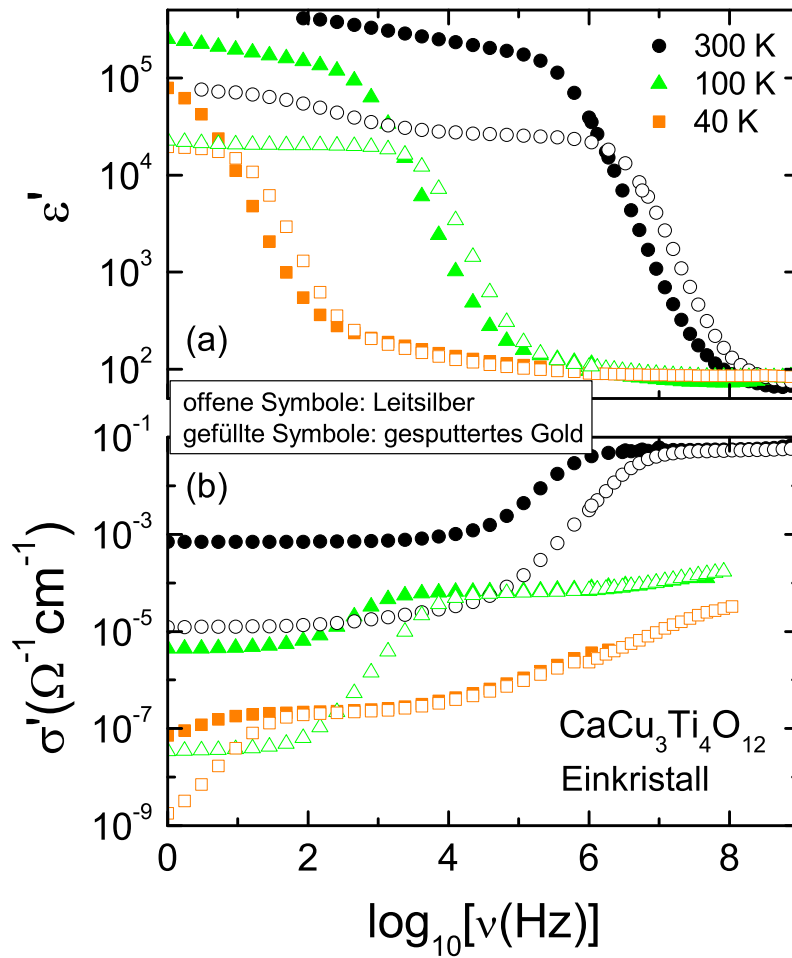


Abbildung 5.9: Frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante (a) und Leitfähigkeit (b) des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls mit Leitsilber (offene Symbole) und mit besputtertem Gold (geschlossene Symbole) als Metallkontakte für ausgewählte Temperaturen nach Krohns *et al.* [93].

diese Darstellung mit zwei verschiedenen Metallkontakten so aussagekräftig? Durch die Variation des Metallkontaktes wird die Maxwell-Wagner Relaxation beeinflusst, d. h. bei niedrigen Frequenzen lässt sich deutlich der Unterschied in $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ erkennen. Dagegen geben beide Messungen bei hohen Frequenzen die gleichen intrinsischen Eigenschaften wieder. Die Dielektrizitätskonstante fällt dort auf einen nicht-kolossalen, aber dennoch relativ hohen Wert mit $\epsilon'_{\text{statisch}} \approx 85$ ab. Weiterhin kann die dc-Leitfähigkeit des Bulkmaterials analysiert werden, auf welche bei hohen Frequenzen ein ac-Verhalten folgt. Als kleine Anmerkung sei hier gesagt, dass in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ eine reine dc-Widerstandsmessung nicht die Bulkeigenschaft, wie hier deutlich bei ganz niedrigen Frequenzen zu sehen ist, sondern den Widerstand der dünnen isolierenden Schicht wiedergeben würde. Das Verhalten von dc-Leitfähigkeit gefolgt von einem ac-Verhalten ist konsistent mit den bereits angesprochenen Ergebnissen bei der Betrachtung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit in Abbildung 5.7 und dem Resultat, dass die Leitfähigkeit einem VRH-Verhalten folgt.

Da die Ursache der kolossalen dielektrischen Konstante nach Adams *et al.* [1] auch als Grenz-

flächenpolarisation zwischen leitenden Körnern und isolierenden Korngrenzen diskutiert wird (IBLC-Effekt), ist in Abbildung 5.10 die frequenzabhängige dielektrische Konstante von 3 h und 48 h lang gesintertem polykristallinem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ gezeigt (Metallkontakt: Leitsilber). Wie bereits in den Referenzen [90, 92] detailliert diskutiert, zeigen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Polykristalle qualitativ ähnliche dielektrische Eigenschaften wie der Einkristall. Auch hier kann $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ durch Besputtern mit Gold erhöht werden [92]. Weiterhin spielt aber anscheinend auch das Gefüge der Probe eine Rolle, da, wie es in Abbildung 5.10 offensichtlich ist, ein längeres Sintern unter gleichbleibenden Bedingungen die kolossalen Werte für $\epsilon'_{3\text{ h}} \approx 2 \times 10^3$ auf $\epsilon'_{48\text{ h}} \approx 2 \times 10^4$ erhöht (siehe auch die Auftragung von $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ über die Sinterzeit im Einschub in Abbildung 5.5). Für diese Zunahme der dielektrischen Konstante mit längerer Sinterzeit gibt es noch eine weitere Möglichkeit: Die Oberflächenrauigkeit nimmt ab. Da die Körner mit zunehmendem Sintern wachsen, wird die Probenoberfläche gleichmäßiger, wie es die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 5.10 demonstrieren. Dieser Effekt wird in der Diskussion der externen Grenzflächen (siehe Abschnitt 5.1.4.2) nochmals aufgegriffen und mit den anderen möglichen Mechanismen verglichen, da ein einfaches Sinterexperiment keine endgültige Antwort auf das Auftreten von externen und internen Grenzflächen in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ermöglicht. Bevor die Ursachen der kolossalen dielektrischen Konstanten in undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ detailliert besprochen werden, zeigt der folgende Abschnitt, wie die zweite Relaxation durch Oberflächenpräparation beeinflusst werden kann.

5.1.3.3 Zweite Relaxation

In den Abbildungen 5.6, 5.8 und 5.10 sind sowohl für den $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall, als auch für die $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Polykristalle zumindest Ansätze einer zweiten Relaxation bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen zu erkennen. Wie schon für die „Hauptrelaxation“ existieren hier drei Möglichkeiten für den Ursprung dieser MW-Relaxation: intrinsische, interne oder externe Grenzflächen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an Versuchen durchgeführt, um diese zweite Relaxation, welche ein noch höheres $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ aufweist, zu manipulieren. Im Folgenden wird gezeigt, dass durch gezielte Behandlung der Probenoberfläche diese zweite Relaxation signifikant beeinflusst werden kann, so dass die Ursache hierfür am wahrscheinlichsten eine externe Grenzfläche ist.

Zunächst wurde die unbehandelte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramik (48 h lang gesintertem Polykristall) mit Leitsilber kontaktiert und die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit analysiert (siehe Abbildung 5.11 (a) und (d)). Anschließend wurde das Leitsilber entfernt und die Probe unter N_2 -Schutzgasatmosphäre poliert, welche dann wiederum mit Leitsilber kontaktiert wurde. Die Probendicke ($d = 1,63\text{ mm}$) reduzierte sich bei diesem Experiment um $0,08\text{ mm}$, was in ϵ' höchstens eine fünf prozentige Veränderung hervorrufen dürfte.¹²

Das Polieren unter N_2 -Schutzgasatmosphäre ist eine Methode zur Manipulation der Probenoberfläche, wobei bekannt ist, dass $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in unterschiedlichen Atmosphären (z. B. Argon,

¹²Dieser Wert basiert darauf, dass durch die Verringerung der Dicke der Probe – detailliert von Lunkenheimer *et al.* [120] untersucht – $\epsilon'_{\text{kolossal}}$, deren Ursprung ein SBLC-Effekt ist, abnimmt.

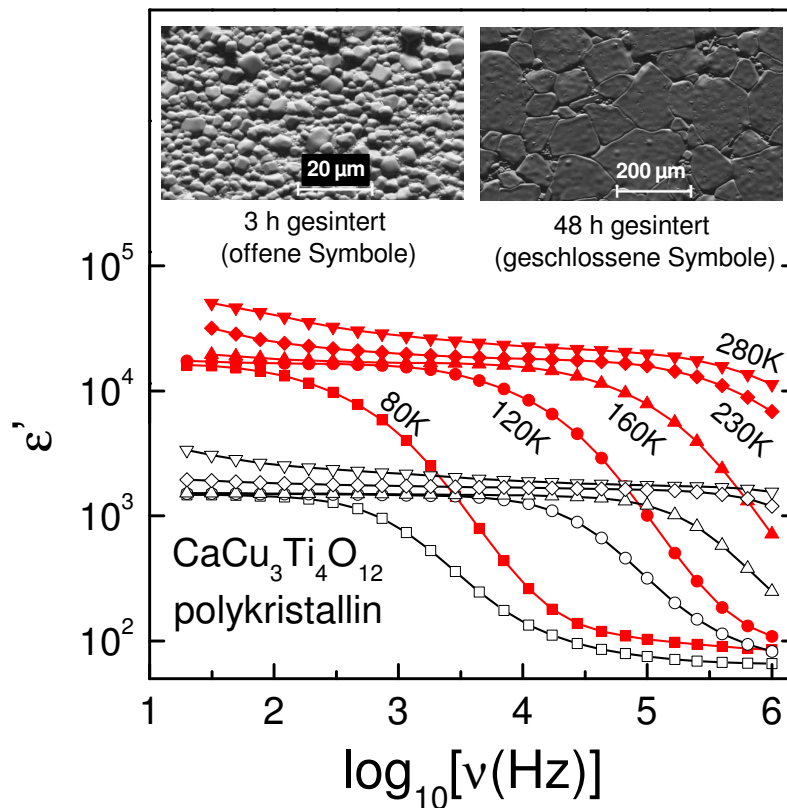


Abbildung 5.10: Frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ' bei ausgewählten Temperaturen für polykristalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramiken, welche unter den gleichen Bedingungen 3 h (offene Symbole) bzw. 48 h (geschlossene Symbole) lang gesintert wurden. Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen die topographische Beschaffenheit der Probenoberfläche [93].

Stickstoff oder reinem Sauerstoff) zu Reduktion bzw. Oxidierung neigt und damit die dielektrischen Eigenschaften deutlich beeinflusst werden [185]. Wir gehen davon aus, dass in der Probe ein Sauerstoffgradient vorliegt, welcher durch die Exposition der Probe an Luft während des Sintervorgangs zustande kommt [93]. In der Probe könnten mehr Sauerstofffehlstellen vorliegen, als an der Probenoberfläche, da diese während des Sintervorgangs mit O_2 aus der Luft reagieren können. Dies wiederum bedeutet, dass es weniger freie Ladungsträger an der Probenoberfläche gibt und diese somit isolierender ist als der Bulk. Durch Polieren wird diese isolierende Schicht teilweise oder ganz entfernt. Reicht bei Raumtemperatur eine geringe Zeit der Exposition der Probe an Luft aus, um wiederum eine isolierende Oberflächenschicht auszubilden? Diese Frage bleibt zunächst offen. Allerdings beeinflusst dieses Experiment¹³, wie es in Abbildung 5.11 [(b) und (e)] gezeigt ist, die zweite Relaxation sehr deutlich. Um den Einfluss der Umgebungsluft bei Raumtemperatur auf die Probenoberfläche nachzuweisen, entfernten wir die Leitsilberkontakte und beließen die Probe für 48 Stunden an Luft. Nach der erneuten Kontaktierung und dem Einbau in den Messaufbau ergibt sich das Spektrum in Abbildung 5.11 [(c) und (f)]. Beim Vergleich von $\epsilon'(\nu)$ dieser

¹³Anschließend an eine erneute Leitsilberkontaktierung wurde die Probe in den evakuierten Messaufbau eingebaut.

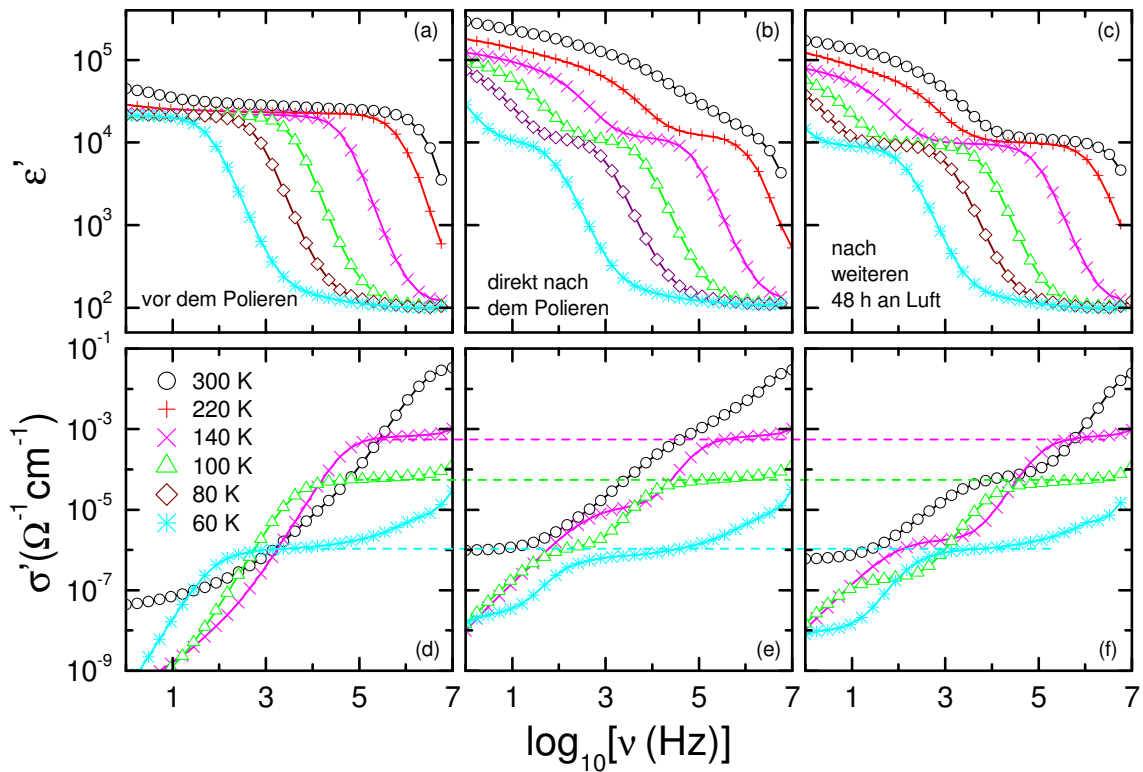


Abbildung 5.11: Frequenzabhängige Dielektrizitätskonstanten (a) - (c) und Leitfähigkeiten (d) - (f) einer polykristallinen (48 h lang gesintert) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Probe mit Leitsilberkontakten. Die Ergebnisse sind für die unbehandelte Probe [(a) und (d)], nach einem Poliervorgang (anschließend erneute Leitsilberkontaktierung) in Stickstoffatmosphäre [(b) und (e)] und nachdem die Probe für 48 h ohne Metallkontakt an Luft belassen wurde [(c) und (f)], gezeigt [93].

Messungen fällt folgendes auf: Bei der unbehandelten Probe ist die zweite Relaxation kaum¹⁴ sichtbar (siehe Abbildung 5.11 (a)). Durch das Polieren in N_2 -Schutzgasatmosphäre tritt dann die zweite Relaxation sehr deutlich hervor (siehe Abbildung 5.11 (b)). Im letzten Fall, nachdem die Leitsilberkontakte entfernt und die Probe 48 h in Kontakt mit der Umgebungsluft war, wird diese zweite Relaxation wieder schwächer und schiebt zu niedrigeren Frequenzen hin (siehe Abbildung 5.11 (c)).

Die intrinsischen Eigenschaften, d. h. die Plateaus bei hohen Frequenzen (mit gestrichelten Linien in den Abbildungen 5.11 (d) - (f) angedeutet), was der dc-Leitfähigkeit entspricht, werden durch diese Oberflächenmanipulation nicht beeinflusst. Allerdings ist die Schulter in $\sigma'(\nu)$, welche sich zu niedrigen Frequenzen an dieses Plateau anschließt, unterschiedlich. Das untere Plateau, sichtbar nur bei 300 K und für tiefe Frequenzen, ist für σ' der unbehandelten Probe deutlich kleiner. Durch die Oberflächenmanipulation folgt in $\sigma'(\nu)$ auf die dc-Leitfähigkeit zunächst ein Zwischenplateau (siehe beispielsweise in Abbildung 5.11 (e) der 140 K-Messung: $\sigma' \approx 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei $\nu \approx 10^3 \text{ Hz}$), welches nach der Exposition der Probe für 48 h an Luft reduziert wurde. Im Ersatz-

¹⁴Nur bei tiefen Frequenzen ist ein kleiner Anstieg in $\epsilon'(\nu)$ bei 300 K erkennbar.

schaltbild (siehe Abbildung 5.8 (c)) können die obersten Plateaus der Bulkleitfähigkeit zugeordnet werden. Die weiteren Plateaus sind bestimmt durch die Widerstände des ersten bzw. zweiten RC-Elements.

Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass die Ausbildung einer Diode an der Probenoberfläche (d. h. eine Verarmungszone wird generiert) stattfindet und somit durch das Verändern der ac-Spannung beeinflusst wird. Um eine möglichst ausgeprägte zweite Relaxation in einem einfach zugänglichen Frequenzbereich beobachten zu können, wird die $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramik, welche auch für die Messung in Abbildung 5.11 [(c) und (f)] zum Einsatz kam, verwendet. Für diese Messung wählten wir eine Temperatur von 96 K, da hier die Leitfähigkeit der zweiten Relaxation gut sichtbar ist [93].

Abbildung 5.12 zeigt die Ergebnisse für die dielektrische Konstante (a) und die Leitfähigkeit (b) bei angelegter ac-Spannung von 1 V bis 15 V. Die starke Frequenzabhängigkeit von ϵ' der zweiten Relaxation von der angelegten ac-Spannung ist offensichtlich, während die Hauptrelaxation nicht oder nur geringfügig von dieser ac-Spannung beeinflusst wird. Auch die Leitfähigkeit bzw. das Zwischenplateau, hervorgerufen durch den Widerstand des zweiten RC-Elements, weist eine starke Abhängigkeit von der angelegten ac-Spannung auf. Für die Interpretation dieser Messung kommt wiederum das Modell des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 5.8 (c) zum Tragen. Unter den Annahmen, dass $C_b \ll C_1 \ll C_2$ und $R_b \ll R_1 \ll R_2$ ist die Relaxationszeit τ der Hauptrelaxation durch $\tau_{1,\text{Rel.}} \approx R_b C_1$ gegeben. Hierbei gibt C_1 die Kapazität an, welche zum Plateau in der dielektrischen Konstante mit $\epsilon' \approx 5 \times 10^3$ der ersten Relaxation führt. Dieses Plateau verändert sich durch die Variation der ac-Spannung nur marginal. Zudem wird auch die Bulk-Leitfähigkeit, welche in Abbildung 5.12 (b) oberhalb von etwa $\nu \approx 3 \times 10^4$ Hz erkennbar ist, nicht beeinflusst. Nachdem der Wendepunkt der ersten Relaxation – also $\tau_{1,\text{Rel.}}$ – näherungsweise nur von R_b und C_1 abhängt, welche ihrerseits fast unabhängig von dem angelegten ac-Feld sind, folgt, dass die Hauptrelaxation nicht signifikant durch dieses Experiment geändert wird. Dagegen schiebt der Wendepunkt der zweiten Relaxation – also $\tau_{2,\text{Rel.}}$ – mit steigender ac-Spannung zu höheren Frequenzen. Für die Relaxationszeit dieser zweiten Stufe gilt näherungsweise: $\tau_{2,\text{Rel.}} \approx R_1 C_2$. Die Kapazität C_2 gibt hierbei das niederfrequente Plateau der Dielektrizitätskonstante mit $\epsilon' \approx 10^5$ wieder und bleibt ungefähr konstant. Dagegen ist R_1 , welches in der Leitfähigkeit zu dem Zwischenplateau σ' ($10^2 \text{ Hz} < \nu < 10^4 \text{ Hz}$) führt (siehe Abbildung 5.12 (b)), deutlich ac-spannungsabhängig. Diese Abhängigkeit von R_1 erklärt mit $\tau_{2,\text{Rel.}} \approx R_1 C_2$ die Verschiebung der Relaxationsstufe. Mit Hilfe der Veränderung der ac-Spannung wird also nachgewiesen, dass R_1 einer für eine Diode typische Nicht-Linearität in I - V folgt.

5.1.4 Ursache der kolossalen dielektrischen Konstanten

Die möglichen Ursachen der kolossalen dielektrischen Konstanten in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ erörtere ich im Folgenden. In Abschnitt 3.4.2 wurden die verschiedenen Mechanismen zur Erzeugung von Grenzflächenpolarisationen bereits aufgelistet, welche eine dünne isolierende Schicht ausbilden und dadurch mit einer Maxwell-Wagner Polarisation bzw. einem daraus resultierenden Ersatzschaltbild beschrieben werden können (siehe Kapitel 2.1.4).

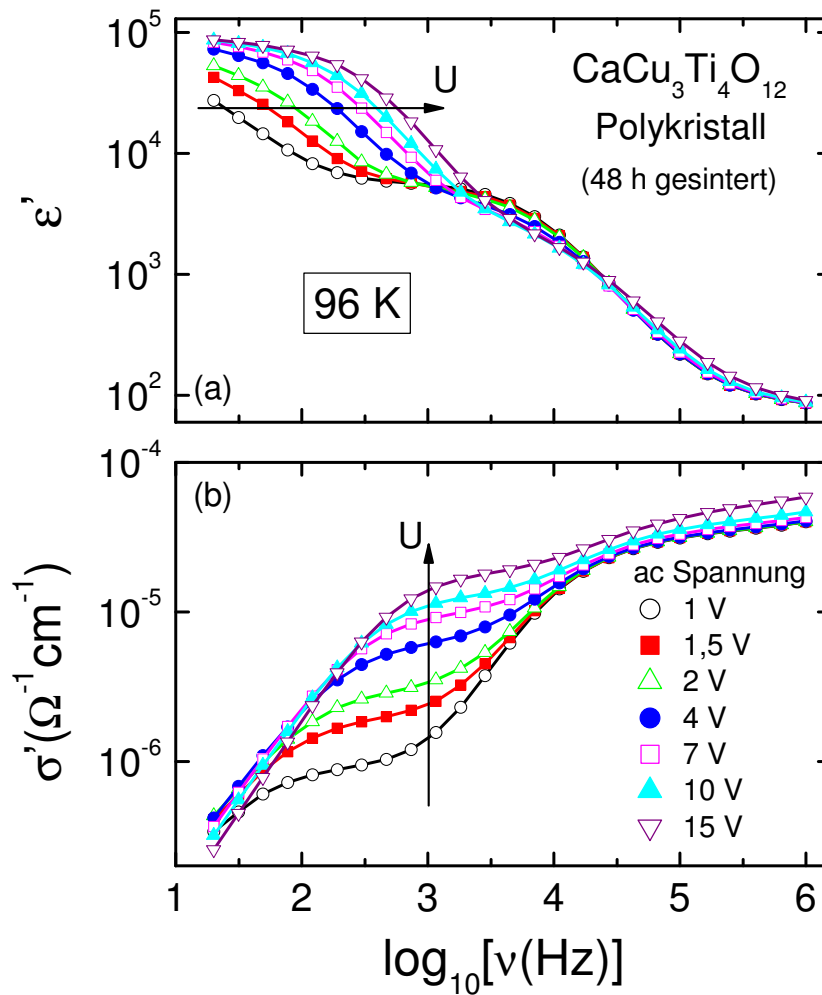


Abbildung 5.12: Frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante (a) und Leitfähigkeit (b) bei 96 K für unterschiedliche ac-Spannungen an der 48 h lang gesinterten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramik. Zusätzlich wurde die Oberfläche der Probe in N_2 -Schutzgasatmosphäre poliert und 48 h an Luft belassen; in Abbildung 5.11 [(c) und (f)] sind die dielektrischen Eigenschaften der untersuchten Probe für 1 V ac-Spannung detaillierter gezeigt [93].

Es ist mittlerweile weitgehend akzeptiert, dass in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ eine Grenzflächenpolarisation als Ursache für die kolossale dielektrische Konstante anzusehen ist. Es existieren weitere Modelle zur Erklärung des Phänomens. Diese sind allerdings, wie z. B. die Auslenkung des Titanions aus der zentralen Position, welches zu einer normalen bzw. Relaxor-Ferroelektrizität (nach Ke *et al.* [85]) führen kann, durch Neutronendiffraktion von Kim *et al.* [86] widerlegt. Auch eine geometrische Frustration der ferroelektrischen Ordnung¹⁵ nach Homes *et al.* [73] und Subramanian *et al.* [167] als Ursache der ungewöhnlichen dielektrischen Eigenschaften ist sehr unwahrscheinlich.

¹⁵In den Abschnitten A.2 und A.3 sind in den Abbildungen A.1 und A.2 dielektrische Hysteresemessungen an undotiertem und dotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ gezeigt. Es gibt anhand dieser Ergebnisse der feldabhängigen Polarisationsmessung keinen Hinweis auf eine klassische ferroelektrische Ordnung.

lich. Daher soll im Folgenden zunächst das Auftreten von internen Grenzflächen als möglicher Mechanismus diskutiert werden.

5.1.4.1 Interne Grenzflächen – IBLC

Die möglichen Mechanismen für interne Grenzflächen bzw. Grenzflächenkapazitäten (IBLC) von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ werden dargestellt und mit diesen versucht, die gezeigten dielektrischen Spektren zu erklären.

- **Zwillingsbildung:** Wie bereits im Abschnitt 5.1.1 angesprochen, neigt $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ zur Zwillingsbildung [89, 188]. Diese Zwillingsgrenzen agieren als extrem dünne isolierende Grenzflächen in der leitfähigeren Matrix und können somit verantwortlich für die Maxwell-Wagner Relaxation sein.
- **Domänengrenzen:** Aufgrund von Versetzungen kann es innerhalb eines Kornes bzw. im Einkristall zu Domänengrenzen kommen. Diese sind nach Fang und Liu [51], wie auch Zwillingsgrenzen, dünne isolierende Schichten, deren dielektrische Eigenschaften mit einem MW-Mechanismus beschrieben werden können.
- **Nanoskalige Unordnung:** Unordnung im nanoskaligen Bereich, welche z. B. durch Besetzung von Kupferionen auf Kalziumplätzen hervorgerufen wird, kann leitfähige Bereiche mit hoher Polarisierung ausbilden, wie beispielsweise einen Metall-Isolator Übergang (für Details siehe Abschnitt 5.1.1) [189, 199].
- **Korngrenzen:** In $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken wiesen zunächst Sinclair *et al.* [163] nach, dass diese Proben elektrisch heterogen sind. Das bedeutet, die halbleitenden Körner sind durch dünne isolierende Korngrenzen voneinander separiert, welche wiederum für die MW-Relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ verantwortlich sein könnten. Die Verteilung der Korngrenzen kann mit dem dreidimensionalen BLM-Modell (siehe Abschnitt 2.1.4) abgeschätzt werden [1, 2, 18, 30, 163].

Mit diesen Modellen lassen sich die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie der polykristallinen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben mit unterschiedlichen Korngrößen und des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls nur teilweise zufriedenstellend erklären. In dem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall existieren zwar gewisse Einschlüsse bzw. Verunreinigungen, allerdings sind diese sehr gering und nicht großflächig über den Kristall verteilt. Der Einkristall weist zudem die größte kolossale dielektrische Konstante auf, welche noch durch die Wahl des verwendeten Metallkontakts signifikant (um den Faktor 10) beeinflusst werden kann. Da in einem Einkristall keine Korngrenzen existieren, müssten hier demnach entweder Zwillingsbildung, nanoskalige Unordnung oder Domänengrenzen vorliegen. Das Vorhandensein einer internen Grenzfläche als Ursache für die „Hauptrelaxation“ kann relativ einfach ausgeschlossen werden: Da die Wahl des Metallkontaktes (Leitsilber bzw. gesputtertes Gold in den Abbildungen 5.6 und 5.9) das Auftreten von internen strukturellen Grenzflächen nicht beeinflussen sollte, müssten die dielektrischen Eigenschaften im Falle von unterschiedlichen Metallkontakten unverändert bleiben. Das Gegenteil ist der Fall, so dass beim $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall

für die „Hauptrelaxation“ von einer externen Grenzfläche als Ursache ausgegangen werden kann. Dennoch ist es offen, ob diese zum Teil nachgewiesenen internen Grenzflächen [51, 188] eine MW-Relaxation hervorrufen, welche allerdings von einer stärkeren SBLC basierten Relaxation überlagert wird.

In den undotierten polykristallinen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben ist die Zuordnung der Ursache für die Hauptrelaxation nicht ganz so eindeutig, da auch die Korngrenzen eine Rolle spielen können. Zunächst wird beobachtet, dass bei längerer Sinterzeit die Körner wachsen und gleichzeitig die kolossale dielektrische Konstante ansteigt. Dieser Umstand wird in zahlreichen Publikationen [1, 2, 12, 18, 30, 106, 163, 193, 195] als Beweis für isolierende Korngrenzen als die Ursache der kolossalen dielektrischen Konstante angesehen. Wendet man dieses Modell auf $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ an, bedeutet das: Es liegen kristalline halbleitende $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Körner (Permittivität ungefähr $\epsilon' \approx 100$) und isolierende Korngrenzen vor. Sinclair *et al.* [163] und Adams *et al.* [2] demonstrierten, dass der Widerstand der Korngrenzen einige Größenordnungen größer ist als der des Bulks. Zudem ist die Kapazität der dünnen Korngrenzen extrem hoch ($C_{\text{Korngrenze}} \approx 10^{-8}$ F pro cm), was bei der Berechnung von ϵ' mit der Probengeometrie zu scheinbar kolossalen dielektrischen Konstanten ($\epsilon' > 10^4$) führt. Chung *et al.* [30] führte eine gezielte Oberflächenpotential-Mikroskopie¹⁶ auf der mit kleinsten Kontakten versehene Probenoberfläche durch. Hiermit konnte die $I - V$ Charakteristik sowohl eines einzelnen Korns, als auch der Kombination Korn-Korngrenze-Korn analysiert werden. Die Korngrenzen agieren hierbei tatsächlich als elektrostatische Barriere mit einer Nicht-Linearität in der $I - V$ Charakteristik. Nach Adams *et al.* [2] ergibt sich somit eine elektrostatische Barriere zwischen den Körnern, welche sich ähnlich wie eine Schottky-Barriere verhält.¹⁷ Genauer genommen resultiert hieraus eine gegenläufige aufeinander folgende doppelte Schottky-Barriere.

Weiterhin ist der Einfluss der Korngrößen zu berücksichtigen, welcher in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ von einigen μm bis hin zu einigen 100 μm durch längeres Sintern variieren kann. Nimmt die Anzahl der Korngrenzen – also die Volumenfraktion – durch das Kornwachstum ab, so wird die Dicke der elektrostatischen Barriere gemittelt über die ganze Probendicke kleiner. D. h. die Kapazität dieser isolierenden Schicht ($C \propto \frac{1}{d}$) wird größer. Dieser Effekt ist auch in den hier analysierten Proben zu beobachten (siehe Abbildungen 5.5 und 5.10) und stellt einen wichtigen Hinweis für einen IBLC Mechanismus in Polykristallen dar. Bei Annahme eines solchen IBLC Mechanismus, in dem das Volumenverhältnis von Korngrenzen zu Bulkmaterial konstant ist, sollten die dielektrischen Eigenschaften durch Reduzierung der Probendicke nicht beeinflusst werden. Hierzu existieren widersprüchliche Ergebnisse. Abbildung 11 der Referenz [2] zeigt, dass Bulk- und Korngrenzenwiderstand sowie Korngrenzenkapazität bis zu einem gewissen Wert konstant gegenüber der Dicke der Probe sind. Dagegen wiesen Lunkenheimer *et al.* [120] (Abbildung 4) nach, dass eine Verringerung der Probendicke den Wert der kolossalen dielektrischen Konstante proportional verringert. Diese Messung würde für eine Erhöhung der Volumenfraktion der isolierenden Schicht gegenüber dem Bulk sprechen. Das bedeutet bei einem SBLC-Mechanismus, welcher un-

¹⁶Die Oberflächenpotential-Mikroskopie oder auch „Kelvin Probe Force Microscopy“ ist eine Variante des Rasterkraftmikroskops, wobei hier allerdings der direkte Kontakt mit der Probenoberfläche vermieden wird.

¹⁷Ein solches Verhalten ist nicht unüblich in oxidischen Keramiken und wird auch, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, für kommerzielle Kondensatoren eingesetzt.

abhängig von der Dicke der Probe ist, dass $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ bei Reduzierung der Probendicke kleiner wird. Dieser Widerspruch lässt sich hier nicht endgültig klären.

Wird jedoch die Probendicke so stark reduziert, dass diese in der gleichen Größenordnung wie die der Körner ist, so verschwindet die kolossale dielektrische Konstante allerdings nicht. Hier liegt dann wiederum ein dem Einkristall ähnliches Verhalten vor, welches am ehesten mit einem SBLC-Mechanismus erklärt werden kann. Da auch beim Polykristall die „Hauptrelaxation“ nicht nur von der Korngröße, sondern auch deutlich von der Wahl des Metallkontakts abhängt, wie Lunkenheimer *et al.* [120] in Abbildung 3 zeigen, ist eine klare Zuordnung zu einem IBLC Mechanismus nicht gegeben. Die weiteren internen Grenzflächen spielen auch bei den Polykristallen eine eher untergeordnete Rolle. Neben einem IBLC-Effekt basierend auf Korn-Korngrenzen müsste nämlich auch noch eine weitere Relaxation mit gleichem bzw. noch größerem $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ vorhanden sein, wenn die dielektrische Antwort des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls beispielsweise von Zwillingsbildung dominiert wäre.

Die zweite Relaxation (siehe Abbildung 5.11) wird eindeutig durch Polieren der Oberfläche beeinflusst und kann daher keinem IBLC-Mechanismus zugeordnet werden, da alle internen Grenzflächen durch Polieren nicht verändert werden sollten. Eine zweite Relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ist keine Seltenheit [49, 92, 93, 120, 195] und kann sogar in einem Einkristall¹⁸ (siehe Abbildungen 5.6 und 5.8) auftreten.

5.1.4.2 Externe Grenzflächen – SBLC

Externe Grenzflächen sind, wie bereits erwähnt, für die Klärung der Ursache des Phänomens der kolossalen dielektrischen Konstante in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ wichtig. Folgende externe Grenzflächen, d. h. Grenzflächen an der Probenoberfläche, für $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (vgl. auch Abschnitt 3.4.2) sind möglich:

- **Schottkydiode:** Schon 2002 zeigten Lunkenheimer *et al.* [119] einer Vielzahl von Systemen, dass es durch die Ausbildung einer Schottkydiode zwischen halbleitender Probe und Metallkontakt zu einer an Ladungsträgern verarmten Zone kommt, welche somit als dünne isolierende Schicht agiert. Mit diesem Elektrodeneffekt in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, der einerseits durch die Wahl des Metalls, als auch durch die Benetzung der Probenoberfläche mit diesem Metall beeinflusst werden kann, lässt sich das Auftreten der MW-Relaxation erklären [52, 119, 120, 185].
- **Isolierende Oberflächenschicht:** Eine weitere Möglichkeit einer dünnen isolierenden Grenzfläche ist die stöchiometrische (oder nichtstöchiometrische) Oberflächenschicht. Eine Spekulation wie dies in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ möglich ist, lautet folgendermaßen: Während

¹⁸Der Verlauf der zweiten Relaxation im Einkristall, bei dem $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ bei 220 K über dem Wert von $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ bei 300 K (siehe Abbildung 5.8 (a)), also diese Kurve unterschneidet, weicht deutlich von dem Verlauf von ϵ' im Polykristall in Abbildung 5.11 (a) – (c) ab. Dies wurde von Krohns *et al.* [93] auf die temperaturabhängigen Widerstände der isolierenden Schichten zurückgeführt, welche bei gewissen Temperaturen annähernd gleich sind und somit die Größe der Kapazität, verantwortlich für die zweite Relaxation, auf ein Viertel reduziert wird.

des Sintervorgangs bei hohen Temperaturen kommt es zu Sauerstofffehlstellen (z. B. durch Kupferreduktion), welche homogen in der ganzen Probe verteilt sind. Beim Abkühlen der Probe kann dagegen nur die Oberfläche der Probe aufgrund von abnehmender Diffusion die Sauerstofffehlstellen durch O_2 aus der Umgebungsluft besetzen. Wie bereits bei den Leitfähigkeitsprozessen (siehe Abschnitt 5.1.3.1) gezeigt, nimmt dabei der Widerstand von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit zunehmender Anzahl solcher O_2 -Defekte ab. Dadurch ist die Oberfläche der Probe stöchiometrischer als der Bulk und somit auch isolierender¹⁹ [92, 93].

- **Metall-Isolator-Halbleiter Diode:** Die Kombination beider Effekte, das Diodenverhalten nach Schottky und eine isolierende Oberflächenschicht beruhend auf einer Änderung in der Stöchiometrie, resultiert in einer Metall-Isolator-Halbleiter Diode [41, 93].

Wie schon im vorherigen Abschnitt 5.1.4.1 erwähnt, scheint ein interner bzw. intrinsischer Effekt bei dem analysierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall unwahrscheinlich, da nur durch die Wahl des Metallkontaktes (Leitsilber und gesputtertes Gold) die kolossale Dielektrizitätskonstante um eine Dekade variiert werden kann (siehe Abbildungen 5.6 und 5.9). Spielt die Oberflächenbenetzung durch das Metall oder die Austrittsarbeit des Metalls eine Rolle? Die Austrittsarbeiten von Silber (ca. $4,3 \pm 0,3$ eV) und von Gold (ca. $4,7 \pm 0,4$ eV) sind ungefähr gleich groß und es erscheint daher nicht plausibel zu sein, die große Differenz in ϵ' mit dem Unterschied in der Austrittsarbeit zu erklären [2, 52]. Die Austrittsarbeit ist ein mögliches Kriterium für einen SBLC-Effekt. Bei der Ausbildung einer Schottkydiode, d. h. eines Metall-Halbleiterkontakts (siehe Referenzen [39, 41, 92, 120]), entsteht eine Verarmungszone, deren Dicke unter anderem von dem elektrischen Potential ϕ_0 ²⁰ und somit von der Austrittsarbeit abhängt [87]. Die Dicke x_b der Verarmungszone ergibt sich in einer vereinfachten Betrachtung des Metall-Halbleiter-Überganges mit der Donorkonzentration n zu:

$$x_b = \sqrt{\frac{2\epsilon'\epsilon_0|\phi_0|}{ne}} \quad (5.1)$$

Ein Ergebnis bei der Analyse der dielektrischen Spektren von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristallen von Lunkenheimer *et al.* [120] ist, dass es in ϵ' (siehe Abbildung 3 in Referenz [120]) keinen Unterschied zwischen Messungen mit *aufgesputterten* Gold- und Silberkontakten gibt. Nur bei der Verwendung von Leitsilber reduziert sich die kolossale Dielektrizitätskonstante deutlich. Leitsilber besteht aus kleinen μm großen Partikeln. Diese benetzen nicht annähernd so gut wie die Metallcluster beim Sputterprozess die Oberfläche einer Probe. Daher kommt es bei der Verwendung von Leitsilber zu Bereichen, an denen das Metall keinen Kontakt zur Probe hat. Dies verkleinert die Kondensatorfläche bzw. ein parallel geschalteter „Vakuum“-Kondensator²¹ mit $\epsilon'_{\text{Vakuum}} = 1$ muss

¹⁹Aus Berechnungen von He *et al.* [67] geht hervor, dass $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ohne Defekte ein Isolator wäre.

²⁰Das elektrische Potential hängt auch von der gewählten Spannung ab. Daraus folgt, dass die Dicke der Verarmungszone und somit deren Kapazität von der Spannung beeinflusst werden: $\frac{1}{C^2} = \frac{2}{ne\epsilon'}(\Phi - V)$. Hierbei ist Φ die Austrittsarbeit und V die angelegte Spannung. Deng *et al.* [39] zeigten eine $C^{-2} - V$ -Auftragung eines dünnen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Films, welche in einem gewissen Bereich dieser Auftragung linear verläuft und somit tatsächlich auf einen Diodenmechanismus hindeutet.

²¹Je nach Umgebung könnte dies auch „Luft“ oder ein anderes Gas sein, welches auch eine Dielektrizitätskonstante mit $\epsilon' \approx 1$ aufweist.

berücksichtigt werden.

Mit einer dünnen isolierenden Oberflächenschicht durch die Ausbildung einer Verarmungszone im Modell der Schottkydiode, welche zudem von der Benetzung der Probenoberfläche mit dem verwendeten Metall abhängt, lässt sich die MW-Relaxation und somit die scheinbar kolossale dielektrische Konstante des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls erklären.

Ist auch ein SBLC-Effekt für die kolossale dielektrische Konstante in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristallen verantwortlich? Die Antwort hierauf ist nicht einfach, da mit einem Kornwachstum eine Erhöhung von $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ einhergeht. Im Grenzfall von Korngrößen in der Dimension der Dicke der Probe²² ähnelt die dielektrische Antwort dem des Einkristalls. Dies ist z. B. für die 48 h lang gesinterte Probe der Fall. In der Referenz [90] wurde gezeigt, dass sich auch bei diesem Polykristall bei Variation des Metallkontaktes, analog zu den Ergebnissen des Einkristalls, $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ um den Faktor 10 ändert. Somit wäre auch in Polykristallen der SBLC-Effekt der dominierende Mechanismus. Damit lassen sich auch die Ergebnisse aus Abbildung 5.5 und 5.10 erklären (ansteigendes $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ mit zunehmender Sinterzeit). Prinzipiell sollte die Schottkydiode von einem Kornwachstum eigentlich nicht betroffen sein. Daher müssten die dielektrischen Antworten der verschiedenen Polykristalle annähernd gleich sein. Neben der Möglichkeit der zunehmenden Überlagerung eines IBLC-Effekts (Korn-Korngrenzen) durch einen SBLC-Effekt (Schottkydiode) kommt auch hier die Benetzung mit dem Metallkontakt ins Spiel. Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 5.10 zeigen, dass die Topographie der 3 h gesinterten Probe wesentlich rauer ist, als die der glatten großflächigen Körner der 48 h lang gesinterten Keramik. Somit kann die Oberfläche der 48 h Probe mit einem Metall besser benetzt werden und weist folglich auch eine höhere Kapazität auf.

In der Literatur, z. B. Ferrarelli *et al.* [52], scheint sich Folgendes für die Erklärung der kolossalen dielektrischen Konstante durchzusetzen: Die dielektrischen Eigenschaften von Polykristallen, welche eine hohe Körnigkeit aufweisen, werden durch einen IBLC-Effekt dominiert, dagegen die von hochkristallinen Polykristallen und Einkristallen durch einen SBLC-Effekt. An dieser Stelle sei auch nochmals erwähnt, dass der Leitfähigkeitsmechanismus in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ stark von der Präparation abhängt. Auch die dielektrischen Eigenschaften der $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken können durch die Synthese (z. B. Sintern, Temperatur, Gasatmosphäre) beeinflusst werden, so dass eine eindeutige klare Zuordnung der Ursache der kolossalen dielektrischen Konstante für alle $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben nicht möglich ist.

Bisher wurde vor allem die Schottkydiode als SBLC-Mechanismus angeführt. Allerdings kann damit nicht das Auftreten einer zweiten Relaxation (siehe Abschnitt 5.1.3.3) erklärt werden, welche wiederum durch Manipulation der Oberfläche beeinflusst wird. Dagegen ist dies mit einer Metall-Isolator-Halbleiter Diode, d. h. eine dünne isolierende Oberflächenschicht, welche bei der Präparation²³ zustande kommt, in Kombination mit einer Ausbildung einer Diode möglich. Hierbei „greift“ die Diode durch die dünne isolierende Schicht hindurch und erzeugt zusätzlich eine Verarmungszone. Diese zwei isolierenden Schichten können für die beiden Relaxationen folgen-

²²D. h. es liegen so große einkristalline Bereiche vor, dass es keine bzw. kaum noch horizontale Korngrenzen gibt.

²³Mögliche Mechanismen sind z. B. chemische Dekomposition an der Oberfläche in einfachere Oxide oder aufgefüllte Sauerstofffehlstellen.

dermaßen verantwortlich sein: Dazu wird die Abfolge und die Leitfähigkeit der Schichten von innen nach außen betrachtet. Zunächst befindet sich ganz innen halbleitendes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit einer Verarmungszone (niedrige Leitfähigkeit), welches von der chemisch unterschiedlichen isolierenden Schicht mit der niedrigsten Leitfähigkeit gefolgt ist. Ganz außen befindet sich abschließend das Metall. In σ' sollte dieses Verhalten, Übergang von der niedrigsten Leitfähigkeit der isolierenden Schicht hin zur niedrigen Leitfähigkeit der Verarmungszone, sowie dem Übergang zum σ' des Bulks erkennbar sein. Tatsächlich wird dies in den Abbildungen 5.11 (e) und 5.11 (f) deutlich. Zudem zeigt Abbildung 5.12 die nicht-lineare $I - V$ Charakteristik einer Diode für die erste Relaxation. Auch die Ergebnisse an dünnen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Filmen von Deng *et al.* [41] weisen auf einen MIS basierten SBLC-Effekt hin. Allerdings ist auch hier der exakte Mechanismus der zweiten Relaxation bzw. der Ursprung der dünnen isolierenden Oberflächenschicht nicht vollständig geklärt. Dennoch scheint ein SBLC-Effekt aufgrund der Ergebnisse aus dieser Arbeit (siehe Abschnitt 5.1.3.3) der wahrscheinlichste Fall zu sein [92, 93].

5.1.5 Optische Spektroskopie

Mit Hilfe der quasi-optischen und der optischen Spektroskopie, durchgeführt von Dipl. Phys. Ch. Kant und Dr. F. Mayr, werden vor allem die Phononen und die elektronischen Übergänge untersucht. Bei diesen hohen Frequenzen spielt die Grenzflächenpolarisation (vgl. Kapitel 5.1.4) keine Rolle und somit können die intrinsischen Eigenschaften von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ betrachtet werden. Mit einem Submillimeter-Spektrometer bestimmten wir bei Raumtemperatur kontaktfrei die dielektrische Konstante im Frequenzbereich von 60 GHz bis 120 GHz [81]. Die optische Spektroskopie im nahen und mittleren infraroten Bereich wurde dagegen mit Hilfe von Helium-Bad-Kryostaten in einem Temperaturbereich von 300 K bis 5 K durchgeführt. Die erhaltenen Reflektivitätsspektren wurden mit einem Modell, bei dem jedes Phonon durch vier Parameter beschrieben wird, analysiert. Damit aus diesen Daten mittels der Kramers-Kronig-Relation der dielektrische Verlust bestimmt werden kann, wird, wie in Kapitel 4.1.2 detailliert beschrieben, eine Extrapolation (siehe auch Gleichung 4.23) für hohe Frequenzen vorgenommen. Für das Verhalten bei niedrigen Frequenzen (untere Integrationsgrenze der Kramers-Kronig-Relation) finden die Ergebnisse aus der Nieder- und Hochfrequenzmessung Verwendung (mit einer konstanten Fortsetzung der Reflektivität $R(\nu \rightarrow 0)$).

Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation (4.22) sowie den Gleichungen (4.25) und (4.26) wurden die Daten aus der Reflektivität in $\epsilon'(\omega)$ und $\sigma'(\omega)$ umgerechnet. Diese sind, ebenso wie die Ergebnisse aus der quasi-optischen Spektroskopie, in Abbildung 5.13 gezeigt. Für verschiedene Temperaturen zwischen 40 K und 300 K ergibt sich ein umfangreiches Spektrum, welches annähernd 15 Frequenzdekaden abdeckt. Die Entkopplung der MW-Relaxation für Frequenzen unterhalb von ca. 10 GHz von den ionischen ($1 \times 10^{12} \text{ Hz} < \nu < 2 \times 10^{13} \text{ Hz}$) und elektronischen ($\nu > 2 \times 10^{13} \text{ Hz}$) Prozessen ist deutlich erkennbar. Die statische Dielektrizitätskonstante mit $\epsilon'_s \approx 100$ kann der ionischen Polarisation (siehe Abschnitt 2.1.2) zugeordnet werden. Jenseits des Phononenregimes dominieren nur die elektronischen Beiträge ϵ , wobei $\epsilon < 10$ ist. Ein besonderes Augenmerk sollte auch auf die Leitfähigkeit gerichtet werden, da hier nicht nur die schon bekannte Relaxation und

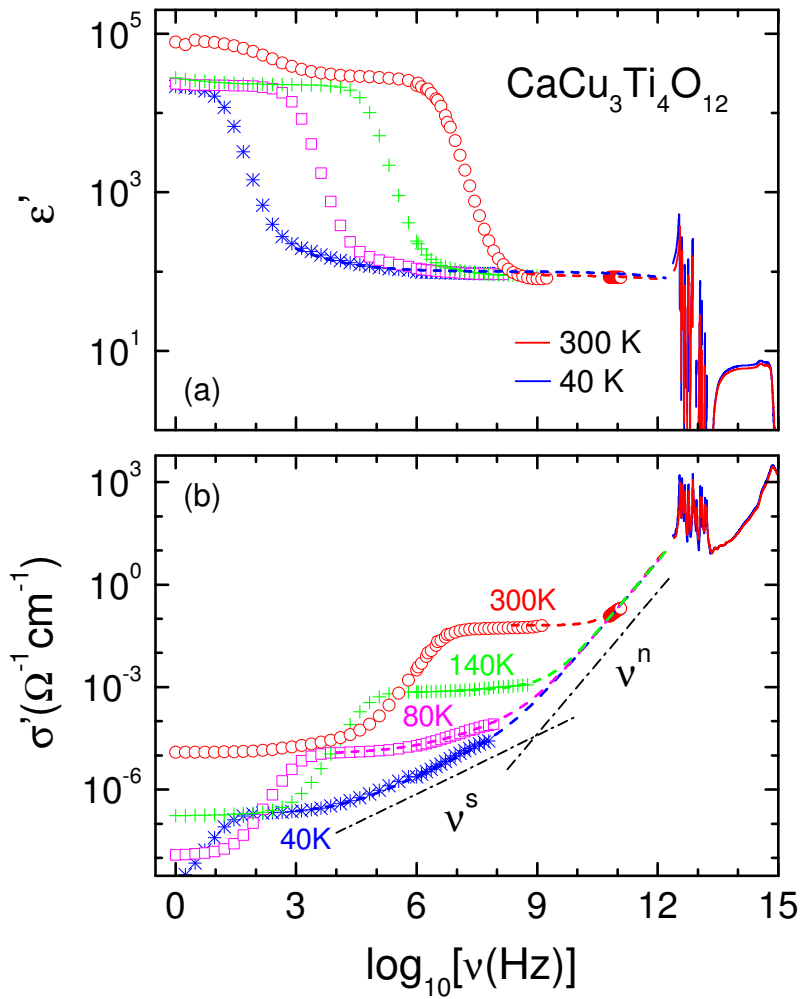


Abbildung 5.13: Dielektrische Konstante ϵ' (a) und Leitfähigkeit σ' (b) von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ für verschiedene Temperaturen, dargestellt in einem breiten Frequenzbereich (15 Frequenzdekaden). Die Symbole und die durchgezogenen Linien oberhalb von $\nu > 10^{12}$ Hz zeigen die Messergebnisse der verschiedenen dielektrischen Spektroskopiemethoden. Die gestrichelten Linien sind Simulationen jenseits der Grenzflächenpolarisation, wobei die Frequenzabhängigkeit von σ' mit UDR- und SLPL-Verhalten berücksichtigt wurde [81].

das UDR-Verhalten erkennbar sind. Zusätzlich erlaubt das Ergebnis der quasi-optischen und optischen Spektroskopie eine Extrapolation (gestrichelte Linien in Abbildung 5.13 (b)), bei dem ein weiterer frequenzabhängiger Leitfähigkeitsterm berücksichtigt werden muss: Der „*Superlinear Power Law*“-Mechanismus (siehe Abschnitt 2.1.5). Hierbei folgt bei höheren Frequenzen auf das UDR-Verhalten mit $\nu^{0,57}$ eine Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit mit $\nu^{1,39}$. In einer Vielzahl ungeordneter Halbleiter und Übergangsmetalloxide wird ein solches Verhalten beobachtet. Für das SLPL-Verhalten ist bisher kein genauer Mechanismus bekannt und es kann daher eher als phänomenologische Beschreibung aufgefasst werden, welches die klassische Dielektrik mit der optischen Spektroskopie verknüpft [121, 123].

Phononische Anregung

Zunächst wird die Anregung der Phononen betrachtet. In Abbildung 5.14 ist die gemessene Reflektivität bei Raumtemperatur gezeigt. Die rote Linie entspricht dem schon angesprochenen Fit, welcher aus zehn Oszillatoren besteht, d. h. für jedes Phonon einen. Jeder dieser Oszillatoren lässt sich (siehe Gleichung (4.15)) mit vier Parametern beschreiben. Für jedes infrarotaktive Phonon ermittelten wir die transversal (TO) und longitudinal optischen (LO) Eigenfrequenzen ω_{TO} und ω_{LO} , sowie die Dämpfungen γ_{TO} und γ_{LO} . Die elektronische Polarisation wurde mit ϵ_∞ als freier Parameter berücksichtigt. Dieses Modell liefert eine gute Beschreibung der Messdaten. Die Analyse der Spektren, durchgeführt in einem breiten Temperaturbereich von 300 K bis 5 K, gibt Aufschluss über ϵ_∞ , welches ohne eine systematische Temperaturabhängigkeit zwischen 6 und 7 variiert. Daher wird dieser Parameter mit dem Mittel $\epsilon_\infty = 6,5$ als konstant angenommen.

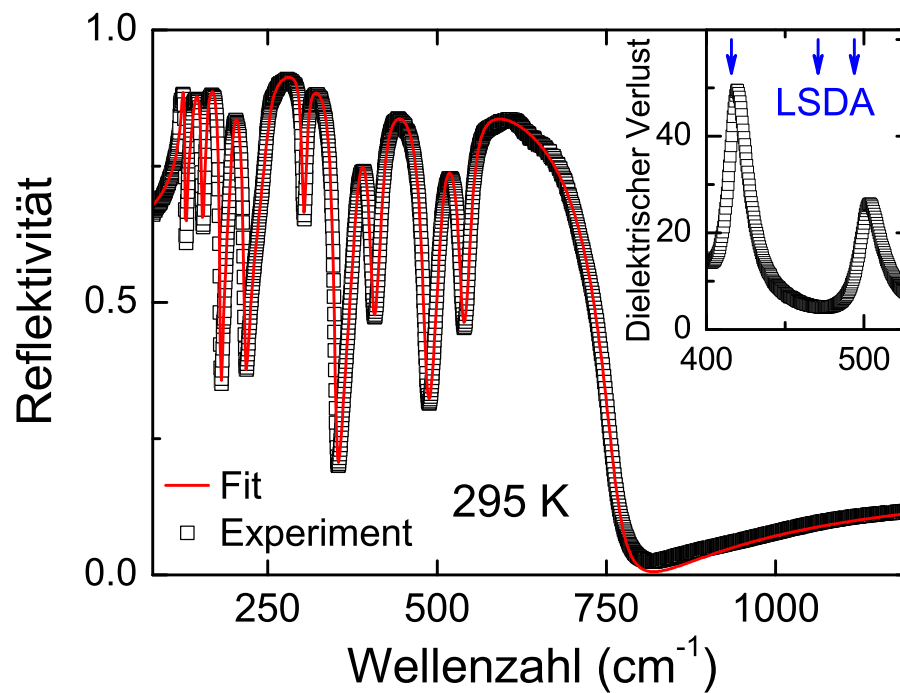


Abbildung 5.14: Reflektivität von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ gemessen bei Raumtemperatur. Die Messdaten werden mit einem Fit bestehend aus zehn Oszillatoren beschrieben. Der Einschub zeigt den dielektrischen Verlust, welcher mittels Kramers-Kronig-Relation und den Umrechnungen (Gleichungen (4.24) und (4.25)) ermittelt wird. Aus der Berechnung von He *et al.* [68] würde eine zusätzliche Resonanz bei 471 cm^{-1} erwartet (ist mit einem Pfeil angezeigt) [81].

Der Vergleich von experimentell bestimmten Eigenfrequenzen ω_{TO} und theoretischer Berechnung mittels „Local-Spin-Density-Approximation“ (LSDA) von He *et al.* [68] zeigt auf, dass die Werte nur in einem kleinen Bereich von $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ voneinander abweichen (siehe Tabelle 5.3). Allerdings sagten He *et al.* [68] noch eine weitere Mode (9) bei 471 cm^{-1} vorher. Der Bereich dieser Mode ist im Einschub in Abbildung 5.14 genauer dargestellt. Obwohl die Symmetrie von

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 11 infrarotaktive Moden erlauben würde, ist keine Resonanz an dieser Stelle erkennbar. Folgende Erklärungen sind hierfür denkbar: Entweder liegt die Phononenmode näher an der Mode bei 494 cm^{-1} als durch LSDA vorhergesagt und ist folglich von dieser Mode überlagert, oder die Intensität ist so gering, dass diese nicht in der Reflektivität gemessen werden kann. Da He *et al.* [67] diese Mode der Verschiebung von Titan- und Sauerstoffionen zuordnen, könnte die Stärke dieser Verschiebung sehr gering sein. Somit wäre letztere Erklärung wahrscheinlicher. Einen Hinweis gibt auch die Neutronendiffraktion von Subramanian *et al.* [167], aus der hervorgeht, dass der Abstand zwischen Titan und Sauerstoffionen nur geringfügig mit der Temperatur variiert und die Möglichkeit einer Verschiebung des Titanions innerhalb des Sauerstoffoktaeders im Vergleich, beispielsweise zu BaTiO_3 , wesentlich geringer ist.

Mode (5 K)	$\omega [\text{cm}^{-1}]$			$\gamma [\text{cm}^{-1}]$		$\Delta\epsilon$
	LSDA	TO	LO	TO	LO	
1	125	119,2	129,8	11,8	1,3	16,1
2	135	134,5	152,7	5,3	2,5	19,4
3	158	158,1	181,1	4,2	2,4	15,9
4	199	195,1	216,1	5,2	4,7	9,4
5	261	250,4	303,9	11,9	3,4	13,3
6	310	307,7	352,9	4,5	4,3	6,8
7	385	382,9	407,7	8,8	5,5	2,5
8	416	421,3	487,3	9,1	12,2	4,8
9	471					
10	494	506,9	542,4	13,2	10,2	1,8
11	547	551,6	760,3	10,2	32,2	5,8

Tabelle 5.3: Experimentell bestimmte Eigenfrequenzen ω_{TO} im Vergleich mit theoretischen Werten aus LSDA-Kalkulationen von He *et al.* [68]. Weitere interessante Details zeigen die Dämpfungen γ_{TO} und γ_{LO} sowie die berechneten Werte für $\Delta\epsilon$ nach Kant *et al.* [81].

Vor allem bei den Dämpfungen γ_{TO} und γ_{LO} der Moden 1 und 5 fällt auf, dass bei der Vier-Parameter-Analyse γ_{TO} wesentlich größer ist als γ_{LO} (siehe Tabelle 5.3). In einem konventionellen Festkörper ist zu erwarten, dass die Dämpfungen bei niedrigen Temperaturen ungefähr 1% bis 5% der Eigenfrequenzen betragen. Zudem sollte der Unterschied von transversal und longitudinal optischer Dämpfung bei in etwa gleichen Eigenfrequenzen sehr gering sein. Hier dagegen ist z. B. im Fall des ersten Phonons, γ_{TO} deutlich größer als γ_{LO} (bei gleicher Größenordnung der Eigenfrequenzen: $\omega_{TO} = 119,2$ zu $\omega_{LO} = 129,8$).

Die Phononenmoden lassen sich nach Kant *et al.* [81] in zwei Gruppen einteilen: Die Moden 1 bis 5 zeigen ein ungewöhnliches temperaturabhängiges Verhalten, welches sich nicht mit einem normalen anharmonischen Effekt erklären lässt. Die restlichen Moden (6 bis 11) werden dagegen wieder als phononische Anregungen eines konventionellen Festkörpers identifiziert. Um das ungewöhnliche temperaturabhängige Verhalten der ersten Gruppe zu verdeutlichen, zeigt Abbildung

5.15 den dielektrischen Verlust als Funktion der Wellenzahlen für die Moden 1 und 7 bei verschiedenen Temperaturen. Ein Unterschied zwischen der „ungewöhnlichen“ (1) und der „normalen“ Phononenmode (7) ist erkennbar. Bei der ersten Mode, deren Maximum bei Raumtemperatur bei ca. 120 cm^{-1} liegt, verschiebt sich dieses mit abnehmender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen bei gleichzeitiger Verbreiterung des Peaks. Somit nimmt auch die dielektrische Stärke dieser Mode zu, welche mit der Fläche unter dem Verlustpeak korreliert (siehe Gleichung (2.16)). Bei Betrachtung der „normalen“ Mode, fällt auf, dass hier das Maximum bei Raumtemperatur bei circa 380 cm^{-1} liegt und beim Abkühlen zu etwas höheren Frequenzen hin schiebt. Die Moden der zweiten Gruppe (oberhalb 300 cm^{-1}) werden demnach bei abnehmender Temperatur geringfügig härter. Dieses anharmonische Verhalten kann durch Phonon-Phonon Streuprozesse hervorgerufen werden. Ein solcher Streuprozess basiert auf einer durch die Anwesenheit eines Phonons verursachten periodisch elastischen Deformation, welche die elastischen Konstanten des Kristalls (in Raum und Zeit) moduliert. Ein weiteres Phonon lässt sich durch diese Modulation beeinflussen und daran streuen. Die dielektrische Stärke bleibt hier nahezu unverändert, wie es in einem rein ionischen System erwartet wird.

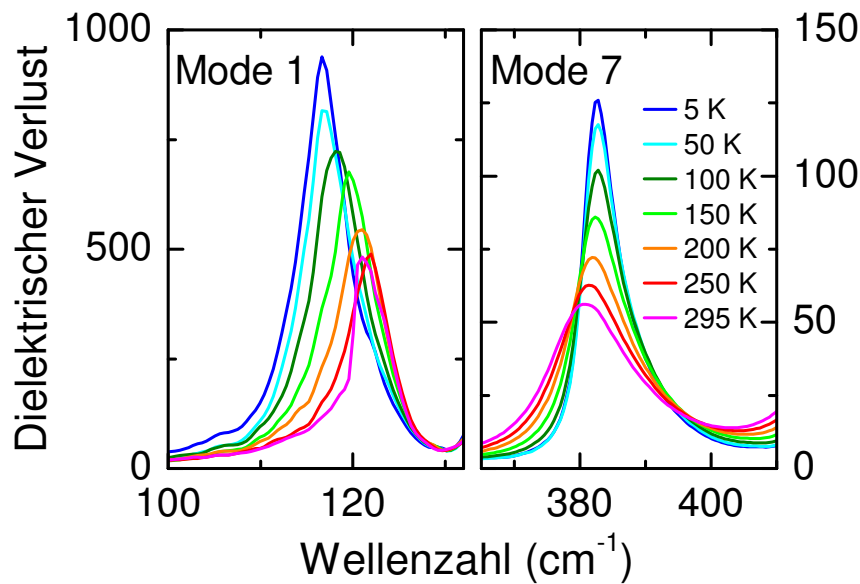


Abbildung 5.15: Dielektrischer Verlust der Phononenmoden (1) und (7) als Funktion der Wellenzahl für verschiedene Temperaturen [81].

In Abbildung 5.16 sind detailliert die Eigenfrequenzen, deren Dämpfungen und die Plasmafrequenzen als Funktion der Temperatur für jeweils eine Mode (1 und 7) aus den zwei Gruppen mit der Vier-Parameter-Analyse ausgewertet. Die Eigenfrequenz ω_{TO} der Phononenmode 1 wird mit abnehmender Temperatur deutlich weicher. Gleichzeitig steigt die Dämpfung γ_{TO} beim Abkühlen an und ist zugleich ungewöhnlich groß. Auch die Plasmafrequenz erhöht sich durch dieses „Weichwerden“ um ca. 60% bei 5 K im Vergleich zur Raumtemperatur (von $\Omega_{300\text{K}} \approx 300$ auf $\Omega_{5\text{K}} \approx 470$). Bei Betrachtung der Phononenmode 7 aus der zweiten Gruppe, werden folgende Unterschiede zur ersten Mode ersichtlich. Die Eigenfrequenz ω_{TO} steigt leicht mit abnehmen-

der Temperatur für beide Analysemethoden an. Dagegen fällt die Dämpfung γ deutlich ab. Für die „normalen“ Moden ist im Verhalten der TO und LO Beiträge im Gegensatz zur ersten Mode nur in der Höhe, aber nicht im Verlauf ein geringer Unterschied auszumachen. Wie schon erwähnt, beruht dies darauf, dass bei etwa gleicher Eigenfrequenz die Dämpfungen ähnlich sind. Die Plasmafrequenz Ω bleibt nahezu konstant ($609 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) und weist das für ein Phonon eines klassischen anharmonischen Festkörpers normale Verhalten auf.

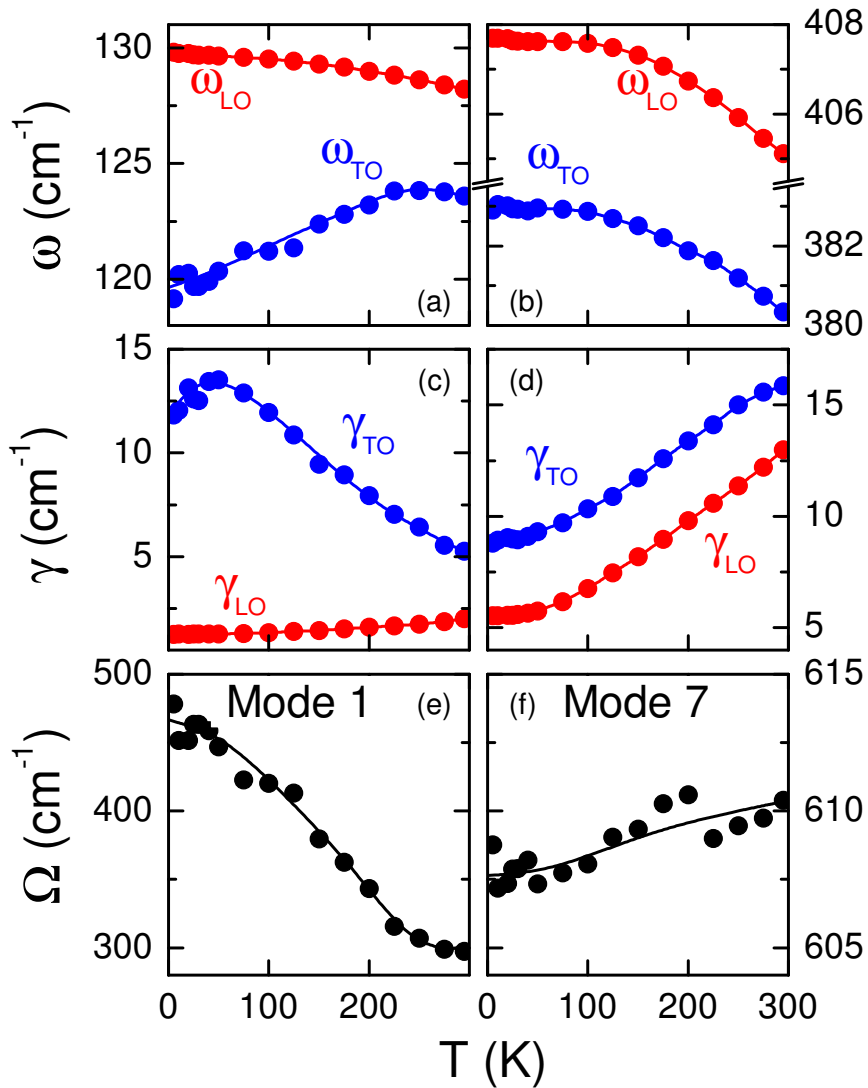


Abbildung 5.16: Eigenfrequenzen [(a) und (b)], Dämpfungen [(c) und (d)] und Plasmafrequenzen [(e) und (f)] aus der Vier-Parameter Analyse als Funktion der Temperatur für jeweils eine Mode (1), welche ein ungewöhnliches Temperaturverhalten aufweist und eine Mode (7), deren Verhalten mit normalen anharmonischen Effekten erklärt werden kann [81]. Die Linien dienen der Übersichtlichkeit.

Da sich die Plasmafrequenz nach Gleichung (4.20) proportional zur Differenz der quadrierten LO und TO Eigenfrequenzen verhält, ist es nachvollziehbar, dass ein Anstieg der Plasmafrequenz Ω der Mode 1 mit einem „Weichwerden“ von ω_{TO} korreliert. Über die Ursache dieses „Weichwer-

dens“ kann bisher nur spekuliert werden. Ist die Ursache eine ferroelektrische Instabilität [73, 81] oder basiert die Lokalisierung von Ladung auf einem Ladungstransferprozess [81]?

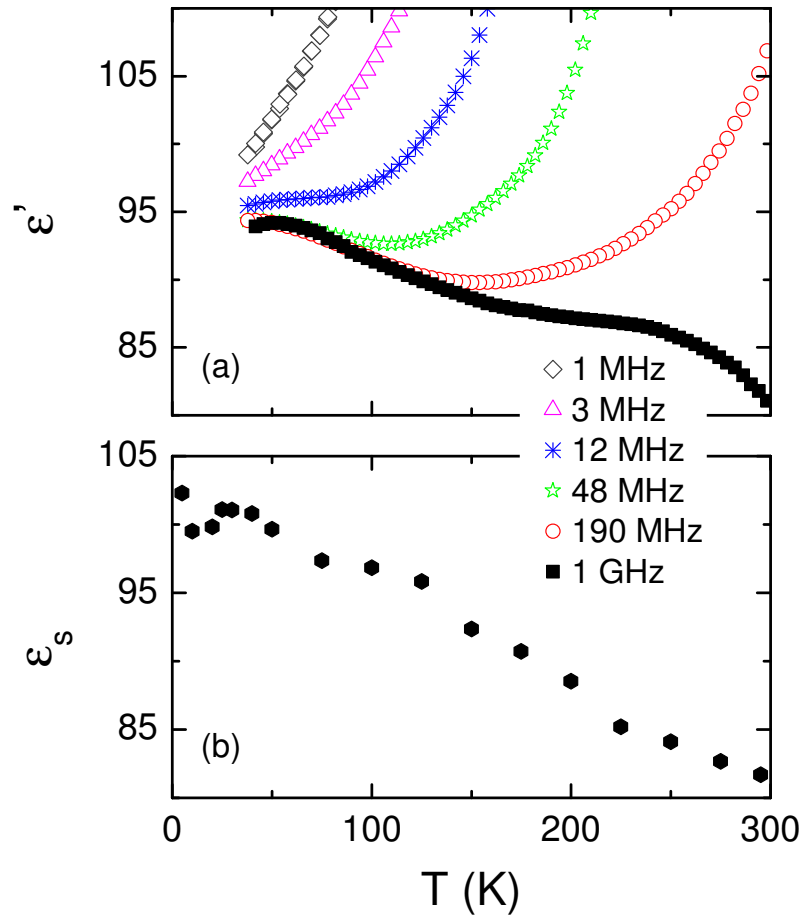


Abbildung 5.17: Vergleich der dielektrischen Konstante für verschiedene Frequenzen aus der dielektrischen Spektroskopie (a) mit der berechneten statischen dielektrischen Konstante aus den Ergebnissen der optischen Spektroskopie (b) nach Kant *et al.* [81].

An dieser Stelle sei auf den Abschnitt A.2 verwiesen. Dort wird die feldabhängige Polarisation des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls in Abbildung A.1 gezeigt und diskutiert. Es gibt keine Anzeichen auf eine klassische ferroelektrische Ordnung. Jedoch lässt sich mit dieser Analyse auch nicht zwischen ferroelektrischer Instabilität, welche von einem großen paraelektrischen Beitrag überlagert sein könnte, und einem Ladungstransferprozess unterscheiden.

Die dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$ der einzelnen Moden wurde berechnet und ist in Tabelle 5.3 aufgelistet. Durch das Summieren dieser Beiträge zuzüglich von ϵ_∞ ergibt sich die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_s (Gleichung 4.17). Dies führten wir für verschiedene Temperaturen durch und verglichen es mit den Ergebnissen aus der dielektrischen Spektroskopie für die „intrinsische“ Dielektrizitätskonstante. In Abbildung 5.17 sind diese resultierenden Werte als Funktion der Temperatur zusammengefasst. Für ausreichend groß gewählte Frequenzen bei der Messung der dielektrischen Eigenschaften (siehe Abbildung 5.17 (a)) wird die Maxwell-Wagner Relaxation zu höheren

Temperaturen hin verschoben. Ein Anstieg in ϵ' mit abnehmender Temperatur, welcher sonst von dieser Relaxation überlagert wäre, ist erkennbar.

Sowohl intrinsisches ϵ' als auch ϵ_s zeigen ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten. Dabei steigt ϵ_s von ca. 83 (Raumtemperatur) auf etwa 100 (5 K) an, was eine typische Signatur für das „Weichwerden“ eines niedrig liegenden Phonons ist. Die dielektrische Konstante bei GHz folgt diesem Anstieg. Somit sind die Ergebnisse der FIR Messung konsistent mit denen der dielektrischen Spektroskopie. Weiterhin wird deutlich, da die optische Spektroskopie ohne Metallkontaktierung auskommt, dass die intrinsischen Werte der Dielektrizitätskonstante unabhängig vom Kontaktmaterial sind und auch parasitäre Effekte (z. B. Streukapazität) eine untergeordnete Rolle spielen.

Eine weitere interessante Beobachtung bei der Betrachtung der temperaturabhängigen Reflektivität, auf welche aber nicht genauer eingegangen wird, ist das Auftreten von sogenannten „isosbestischen“ Punkten²⁴. Im Allgemeinen definiert ein isosbestischer Punkt eine Wellenzahl, an der zwei Substanzen die gleiche Absorption haben. In $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ist es bisher noch ungeklärt, warum die Reflektivität durch Wechselwirkungen von Licht mit zwei Komponenten beschrieben werden kann. Eine mögliche Erklärung wäre eine mikroskopische (elektronische) Phasenseparation [51, 199]. Auch könnten die CuO_2 -Ebenen und die TiO_6 -Oktaeder als unabhängige Komponenten agieren. Vielleicht spielt auch die in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ beobachtete Mikrostruktur eine entscheidende Rolle [54, 55, 199].

Elektronische Anregung

Nicht nur die phononische Anregung kann mit FIR-Messungen untersucht werden, sondern auch der Bereich der elektronischen Anregungen bis 3,8 eV (entspricht 30000 cm^{-1}). In Abbildung 5.18 ist die Leitfähigkeit σ' in einer doppellogarithmischen Darstellung als Funktion der Wellenzahl gezeigt. Unterhalb von 700 cm^{-1} ist das Spektrum durch Beiträge der Phononen dominiert (gelber Bereich). Nachfolgend steigt die Leitfähigkeit zunächst kontinuierlich bis ungefähr 10000 cm^{-1} und anschließend etwas stärker mit einem Maximum bei ca. 24000 cm^{-1} an. Es ist hier anzumerken, dass die Leitfähigkeit unterhalb von ca. 8000 cm^{-1} relativ gering ist. In diesem Bereich ist σ' zudem leicht abhängig von der Extrapolation der hohen Frequenzen (oberhalb 4.0 eV), welche für die Umrechnung mit der Kramers-Kronig-Relation benötigt wurde. Der Bereich oberhalb des Phononenregimes kann mit Hilfe der „first-principle“ Dichtefunktionaltheorie, im Rahmen einer LSDA Berechnung – durchgeführt von He *et al.* [67] –, bestimmten elektronischen Übergängen zugeordnet werden. Der Bereich von 2000 cm^{-1} bis 10000 cm^{-1} (rote Schattierung) ist dominiert durch den Übergang von gefüllten hybridisierten Kupfer- $3d$ und Sauerstoff- $2p$ Orbitalen in die entsprechenden leeren Zustände. Hierbei sind diese gefüllten Zustände knapp unterhalb der Fermikante lokalisiert, während sich die leeren Zustände mit einem Maximum bei ca.

²⁴Aus dem griechischen „iso = gleich“ und „sbesis = Auslöschung“ ist dieser Begriff zusammengesetzt. Ein isosbestischer Punkt beschreibt, einen Schnittpunkt, welcher nicht über einen gewissen Bereich variiert. In der optischen Spektroskopie gibt ein isosbestischer Punkt im Normalfall eine Wellenlänge an, bei welcher zwei Substanzen die exakt gleiche Absorption haben.

0,5 eV zwischen 0,25 eV und 0,75 eV befinden. Durch He *et al.* [67] wurden hierfür zwei niedrige Bänder, welche jeweils aus drei dispersiven Zuständen der Cu-3*d* und O-2*p* Orbitale bestehen, diesen Übergängen zugeordnet. Die Form des rot schattierten Bereichs in Abbildung 5.18 mit einem Maximum bei ca. 0,7 eV, ist auf eine Überlagerung von dem elektronischen Band Cu 3*d*–O 2*p* mit dem Band Ti-3*d* bei höheren Frequenzen zurückzuführen.

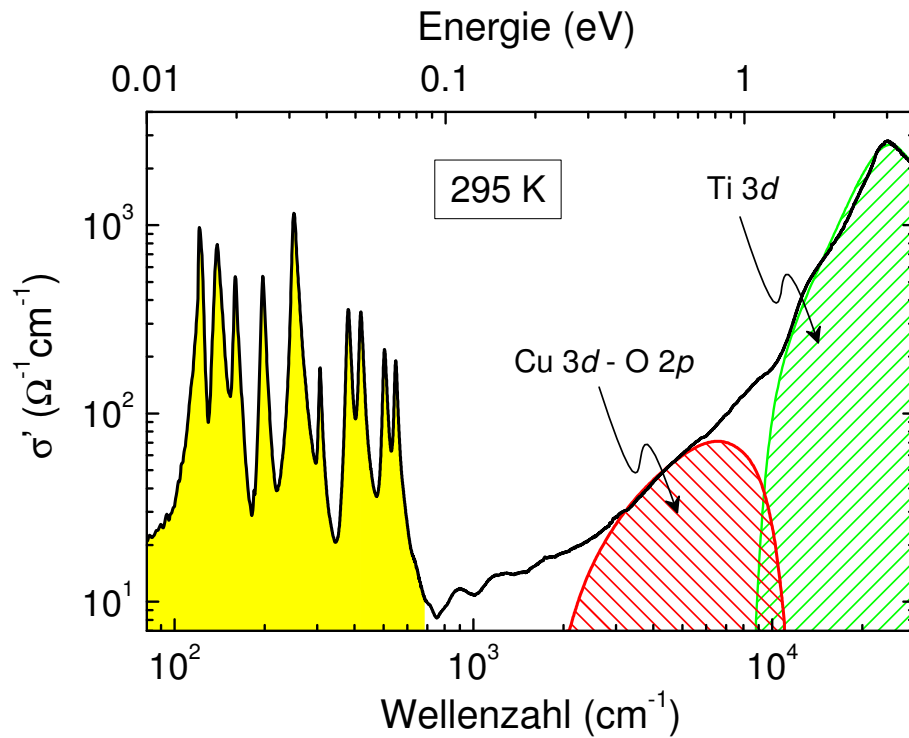


Abbildung 5.18: Dynamische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur doppellogarithmisch aufgetragen als Funktion der Wellenzahl und der Energie in eV. Das Spektrum setzt sich aus drei Hauptbeiträgen zusammen: Dem Beitrag der Phononen (gelber Bereich) und dem Anteil der elektronischen Übergänge in leere Cu-3*d* – O-2*p* Orbitale (rote Schattierung) sowie in unbesetzte Ti-3*d* Zustände (grüne Schattierung) [81].

Die elektronische Struktur ist oberhalb von 1 eV hauptsächlich durch unbesetzte Zustände der angesprochenen Ti-3*d* Orbitalen dominiert. Die t_{2g} -Zustände des Titanions erzeugen Bänder zwischen 1 eV und 4 eV. Oberhalb von 4,5 eV (nicht gezeigt) sind die Bänder hauptsächlich durch e_g -Zustände dominiert. Der Anstieg der Leitfähigkeit jenseits von 1 eV mit einem Maximum bei ca. 3,0 eV kann in Übereinstimmung mit der Arbeit von He *et al.* [67] als Übergang in einen t_{2g} -Zustand von Ti-3*d* identifiziert werden (Abbildung 5.18 grün schattierter Bereich). Zur Bestimmung der Bandlücke sollte in dieser doppeltlogarithmischen Darstellung diese bei einem vertikalen Abfall von σ' bei niedrigen Frequenzen ermittelt werden. Allerdings wird ein solcher Verlauf nicht beobachtet, was unter anderem auf mögliche Ausläufer der Phononen, die bei indirekten Übergängen auftreten können und die sehr niedrigen Werte der Leitfähigkeit beeinflussen, zurückzuführen ist. Somit können diese Ergebnisse keinen eindeutigen Aufschluss über die Bandstruktur von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ liefern. Sie sind jedoch zumindest konsistent mit den LSDA Berechnungen von

He *et al.* [67].

Diese Ergebnisse der optischen Spektroskopie und der Vergleich mit den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie weisen neben der kolossalen dielektrischen Konstante auf weitere ungewöhnliche Eigenschaften, wie beispielsweise „incipiente“ Ferroelektrizität, hin [81]. Um einige der intrinsischen Eigenschaften auch bei niedrigeren Frequenzen unterhalb von GHz zu betrachten, kann, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit 3d-Elementen dotiert werden.

5.2 Dotiertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Undotiertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ weist eine Reihe interessanter Phänomene auf, wie kolossale dielektrische Konstanten, ferroelektrische Instabilität und ungewöhnliches temperaturabhängiges Verhalten der niedrig liegenden transversaloptischen Phononen [81, 92, 93]. Diese Eigenschaften wurden im vorangegangenen Kapitel 5.1 detailliert analysiert. Zudem stellten wir fest, dass die dielektrischen Eigenschaften, gerade in Polykristallen, deutlich von den Syntheseparameter (Sinter Temperatur, Sinterdauer, Atmosphäre während des Sinterns, ...) und den Metallkontakten bzw. Oberflächenmanipulationen abhängen. Neben der Suche nach Materialien mit außergewöhnlich hohen dielektrischen Konstanten, sind auch Substanzen mit Kopplung von magnetischen und elektrischen Eigenschaften für die technische Anwendung von besonderer Bedeutung, beispielsweise für Sensoren oder die Datenspeichertechnologie. Für diese Untersuchung, aber auch für die Analyse der Einflüsse von Defekten auf die magnetischen und dielektrischen Eigenschaften, werden im Folgenden mit 3d-Metallen dotierte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben charakterisiert. Eine Reihe von dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben sind schon aus der Literatur [27–29, 60, 91, 108, 109] bekannt. Interessant hierbei ist, dass vor allem die Dotierung mit einigen wenigen Prozent Mangan oder Eisen die dc-Leitfähigkeit enorm verringert. Eine Verringerung der dc-Leitfähigkeit beeinflusst die Relaxationszeit (siehe Gleichung (2.33)) dahingehend, dass die Relaxationsstufe zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben wird. Dieser Umstand ermöglicht einen Zugang zu den intrinsischen komplexen dielektrischen Eigenschaften bei niedrigeren Frequenzen, als es bei undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ der Fall ist.

Zunächst wird die Strukturanalyse, durchgeführt mit Neutronen- und Röntgendiffraktion, von undotiertem, 1% Mn-, 0,5% Fe- und 0,5% Ni-dotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ miteinander verglichen. Anschließend folgt auf die magnetische Charakterisierung eine detaillierte Untersuchung mittels dielektrischer Spektroskopie, welche auch im Hinblick auf mögliche Kopplungen von elektrischen und magnetischen Eigenschaften teilweise in einem Magnetfeld (bis $H = 7$ T) durchgeführt wurde.

5.2.1 Strukturanalyse

Vier verschiedene Proben (undotiert, 1% Mn-, 0,5% Fe- und 0,5% Ni-dotiert) wurden, wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben, hergestellt. Die Röntgendiffraktogramme dieser Polykristalle weisen keine Fremdphasen auf und sind mit der $Im\bar{3}$ -Phase von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ konsistent. Weiterhin wur-

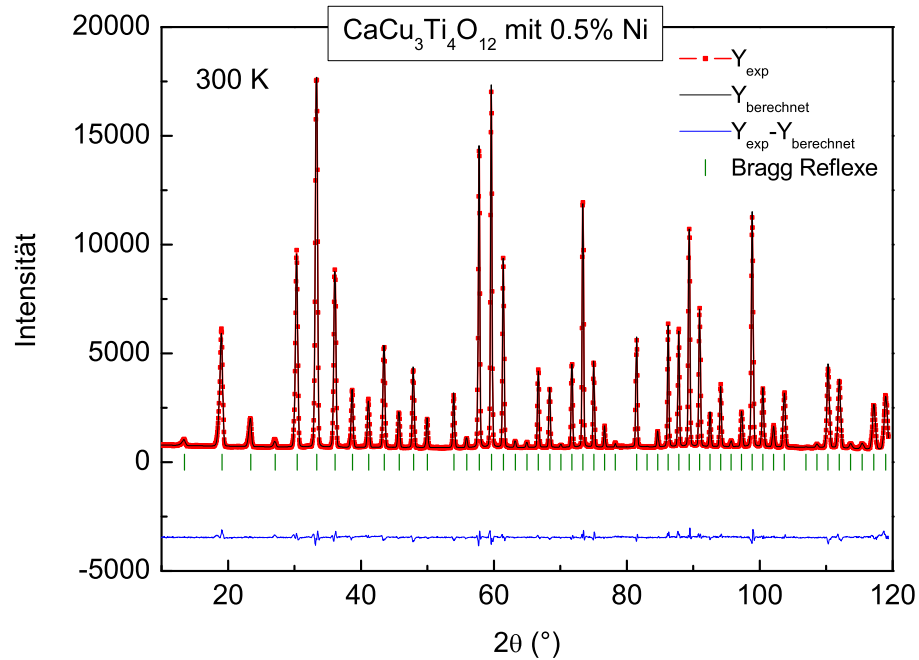


Abbildung 5.19: Gemessene Y_{exp} und berechnete $Y_{\text{berechnet}}$ Intensitäten sowie auch deren Differenz $Y_{\text{exp}} - Y_{\text{berechnet}}$ (wegen der Übersichtlichkeit um 3400 verschoben) eines Neutronendiffraktogramms bei 300 K von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dotiert mit 0,5% Ni. Die Positionen der Bragg-Reflexe der $Im\bar{3}$ -Phase sind markiert [91].

den mit einer energieaufgelösten Spektroskopie in einem Transmissions-Elektronenmikroskop²⁵ keine Fremdphasen nachgewiesen. Für eine genaue Analyse, welche Positionen die 3d-Ionen besetzten, sowie die Bindungslängen, Gitterparameter und Valenzen dieser Ionen wurde bei Raumtemperatur an undotiertem, 0,5% Fe- und 0,5% Ni-dotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Neutronendiffraktion durchgeführt²⁶. Mittels Rietveldanalyse mit einer pseudo-Voigt Funktion für die Linienform der erhaltenen Spektren konnte die Struktur verfeinert werden. Daraus bestimmten wir [91] die Gitterkonstante, die Positionen der Atome und Besetzungswahrscheinlichkeiten. Unter der Annahme der $Im\bar{3}$ Raumgruppe lassen sich für die Gitterparameter von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ zu $a = b = c = 7,39746 \text{ \AA}$, welche auch durch das Dotieren nicht maßgeblich beeinflusst werden, bestimmen. Die Rietveldverfeinerung liefert zudem wichtige Parameter (Bindungsabstände, Bindungs-Valenz-Summe und Gütefaktoren), welche in Tabelle 5.4 aufgelistet sind. Die Neutronendiffraktogramme mit Rietveldverfeinerung und Indizierung der Bragg-Peaks sind für die mit Nickel dotierte Probe in Abbildung 5.19 und für die mit Eisen dotierte Probe in Abbildung 5.20 gezeigt. Die Abweichung der berechneten Näherung des Experimentes markieren die blauen Linien. Die bestimmten Gütefaktoren (χ^2 und R_{Bragg}) ergeben kleine Werte (siehe Tabelle 5.4), so dass die Rietveld Methode glaubwürdige Ergebnisse liefert.

²⁵Durchgeführt von M. Gervais an der Tours University - Laboratoire d'Electrodynamique des Materiaux Avances, France.

²⁶Die mit Mangan dotierte Probe wurde nur mit Röntgendiffraktion und nicht mit Neutronendiffraktion strukturell charakterisiert. Die Neutronendiffraktion an den anderen Proben führte M. Gervais am LLB-Saclay (France) durch.

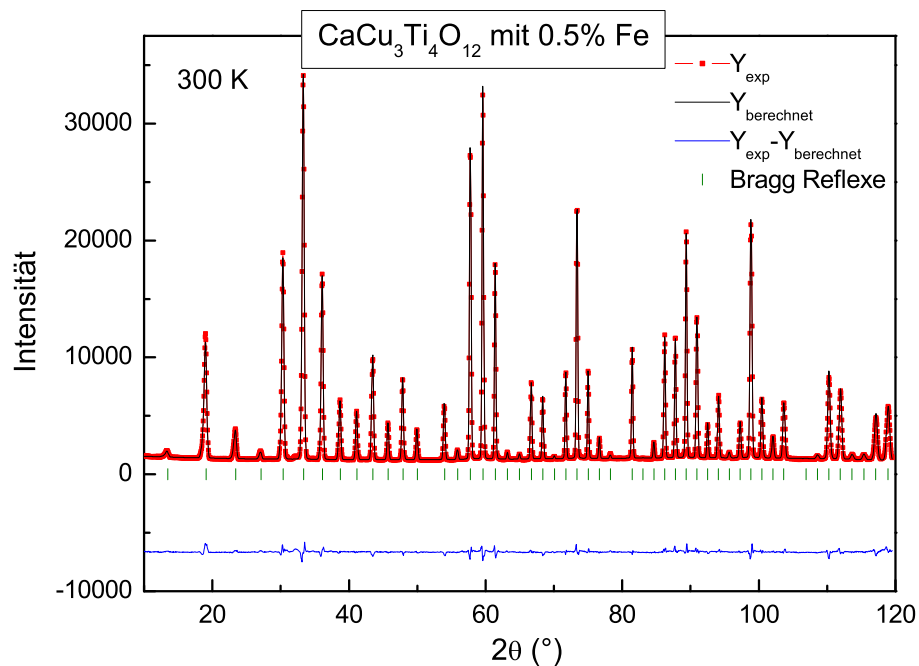


Abbildung 5.20: Experimentelle Y_{exp} und berechnete $Y_{\text{berechnet}}$ Intensitäten sowie auch deren Differenz $Y_{\text{exp}} - Y_{\text{berechnet}}$ (wegen der Übersichtlichkeit um 6500 verschoben) eines Neutronendiffraktogramms bei 300 K von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dotiert mit 0,5% Fe. Die Positionen der Bragg-Reflexe der $\text{Im}\bar{3}$ -Phase sind markiert [91].

Die beste Rietveldverfeinerung der Eisen-dotierten Probe wird unter der Annahme erzielt, dass Eisen hauptsächlich Titan substituiert, während dagegen Ni^{2+} eher auf dem Cu^{2+} -Platz anzutreffen ist [29]. Dies wird später bei der Betrachtung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften nochmals genauer erörtert. Weiterhin weisen alle Proben teilweise eine deutliche Abweichung von der idealen Sauerstoffstöchiometrie auf, wobei die Eisen-dotierte Probe am stärksten mit $\text{O}_{11,4}$, die Nickel-dotierte Probe mit $\text{O}_{11,8}$ und undotiertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit $\text{O}_{11,9}$ von O_{12} abweichen. Für die undotierte, 0,5% Ni- und 1% Fe-dotierten Proben sind in Tabelle 5.4 Atomabstände und die Bindungswertsumme (BVS) berechnet und aufgelistet.

Diese Struktur neigt, wie schon in Abbildung 5.1 (b) dargestellt, zu der Ausbildung von quadratisch planar koordinierten Kupferoxidebenen. Dadurch werden die TiO_6 -Oktaeder stark verkippt, mit der Konsequenz einer deutlichen Reduzierung des freien Raumes des Kalziumkations. Ein relativ starres Gitter bildet sich aus, welches eine polare Ordnung, also eine Verschiebungspolarisation (siehe Abschnitt 2.1.7), nahezu unmöglich macht. Die Ca-O-Abstände sind mit $2,6 \text{ \AA}$ signifikant kleiner, als der Wert mit $2,72 \text{ \AA}$, welcher aus dem Ionenabstand nach Shannon [160] erwartet wird. Des Weiteren weisen die Kalziumionen in dieser Konfiguration und mit dieser Verzerrung (Kompression) eine formale Valenz von 2,11 anstatt von 2 auf. Folglich erhöht sich die Anzahl der nächsten Nachbarn bzw. der Verbindungen zu nächsten Nachbarn eines Ca-Ions, was zu einer Streckung der Cu-O-Bindungslänge führt. Dies wiederum hat zur Folge, dass die formale Kupfervalenz auf 1,79 (statt 2) erniedrigt wird. Die Valenz des Titanions ist dagegen, wie es

erwartet wird, nahezu 4. Die in Tabelle 5.4 dokumentierten Bondvalenzen und Bindungsabstände sind in guter Übereinstimmung mit den Werten von Li *et al.* [107].

	$\text{Ca}_{0,98}\text{Cu}_{2,95}\text{Ti}_4\text{O}_{11,9}$	$\text{Ca}_{0,97}\text{Cu}_{2,85}\text{Ti}_{3,98}$ $\text{Ni}_{0,022}\text{O}_{11,8}$	$\text{Ca}_{0,96}\text{Cu}_{2,85}\text{Ti}_{3,85}$ $\text{Fe}_{0,018}\text{O}_{11,4}$
R_{Bragg}	1,73	1,99	2,38
χ^2	6,91	5,48	7,81
Ca-O (Å)	2,6056	2,6061	2,6076
Cu-O (Å)	1,9713	1,9705	1,9702
Ti-O (Å)	1,9611	1,9612	1,9676
BVS Ca	2,108	2,071	2,096
BVS Cu	1,792	1,766	1,796
BVS Ti	3,990	3,924	3,983
BVS O	1,969	1,918	2,052

Tabelle 5.4: Gütefaktoren R_{Bragg} und χ^2 , Atomabstände und Bindungs-Valenz-Summe (BVS) von undotiertem, 0,5% Fe- und 0,5% Ni- dotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nach Krohns *et al.* [91].

5.2.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische molare Suszeptibilität der dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben wurde, wie schon jene der undotierten Proben, mit einem SQUID-Magnetometer in einem Temperaturbereich von 2 K bis 400 K bestimmt. Auf die antiferromagnetische Kopplung der Kupferspins bin ich schon detailliert in Abschnitt 5.1.2 eingegangen und habe die möglichen Wechselwirkungspfade dargestellt. Durch Dotierung mit einem magnetischen Ion auf dem Ti^{4+} -Platz wird die antiferromagnetische Kopplung beeinflusst. Grubbs *et al.* [60] zeigten dies für Fe^{3+} in der d^5 -Konfiguration, wobei mindestens 3% dieser Ti^{4+} -Plätze (d^0 -Konfiguration) substituiert werden müssen, um einen signifikanten Effekt auszumachen. Nachdem die hier verwendete Dotierung mit Fe^{3+} bei 0,5% liegt, ist keine Veränderung von T_N zu erwarten bzw. auch zu erkennen (siehe Abbildung 5.21 und Tabelle 5.5). Dasselbe gilt für die Dotierung mit Mangan und Nickel. Hierbei wird angenommen, dass Ni^{2+} -Ionen Cu^{2+} -Ionen, dagegen Mn^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen Ti^{4+} -Ionen substituieren [91].

Probe	Θ_{CW}/K	T_N/K	$\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}$
1% Mn	33,0	25,6	3,41
0,5% Ni	32,7	25,6	3,39
0,5% Fe	40,7	25,3	3,46

Tabelle 5.5: Curie-Weiss Temperaturen Θ_{CW} , Néeltemperaturen T_N , und effektives magnetisches Moment pro Formeleinheit μ_{eff} für 1% Mn-, 0,5% Ni- und 0,5% Fe-dotiertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nach Krohns *et al.* [91].

Die Néeltemperatur T_N , welche für diese Proben nahezu konstant ist ($T_N = 25,5(1)$ K), die

Curie-Weiss-Temperatur Θ_{CW} und das effektive magnetische Moment μ_{eff} der dotierten Proben sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Es ergaben sich wiederum Θ_{CW} und μ_{eff} aus den Parametern eines Curie-Weiss-Fits (Gleichung (2.36)), indem eine Gerade an die inverse magnetische Suszeptibilität im Temperaturbereich von ca. 100 K bis 400 K angepasst wurde (im Einschub der Abbildung 5.21 ist die Extrapolation dieser Geraden zu tiefen Temperaturen gezeigt). Deutlich ist zu erkennen, dass die magnetische Ordnungstemperatur, auch im Vergleich zu den undotierten Proben (siehe Tabelle 5.2), nicht durch dieses geringfügige Dotieren ($< 1\%$) beeinflusst wird. Weiterhin bleibt μ_{eff} relativ konstant und vergleichbar mit den gefundenen Werten der undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Proben ($\mu_{\text{eff}} \approx 3,55(15)\mu_{\text{B}}$). Wie schon bei diesen Proben (siehe Abschnitt 5.1.2), kann eine Erhöhung von μ_{eff} im Vergleich zum theoretischen Wert mit der Spin-Bahn-Kopplung des Kupfers in der $3d^9$ -Konfiguration erklärt werden.

Im Gegensatz zu den anderen Werten ändert sich Θ_{CW} deutlich von $\Theta_{\text{CW}}(\text{Mn}) = 33,0$ K auf $\Theta_{\text{CW}}(\text{Fe}) = 40,7$ K. Die Ursache dieser Änderung ist bisher unklar, allerdings scheint es, wie es auch im Folgenden bei der Analyse der dielektrischen Spektren deutlich wird, klare Anzeichen dafür zu geben, dass mit Eisen dotiertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ spezielle Eigenschaften, wie auch dieses erhöhte Θ_{CW} , aufweist.

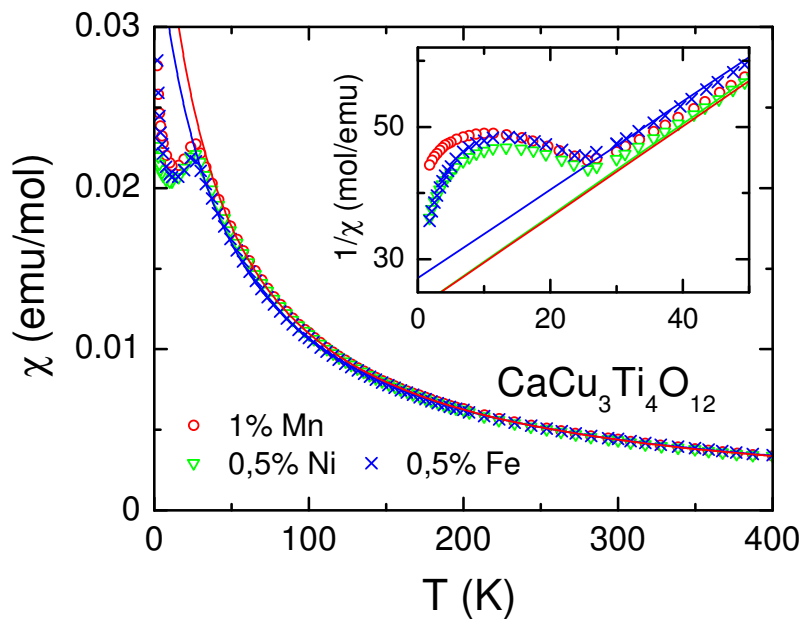


Abbildung 5.21: Temperaturabhängige molare magnetische Suszeptibilitäten von undotiertem, 1% Mn-, 0,5% Fe- und 0,5% Ni-dotiertem polykristallinem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Die inversen magnetischen Suszeptibilitäten sind im Einschub gezeigt. Die Linien sind hier die Beschreibung des magnetischen Verhaltens oberhalb der Ordnungstemperatur mit einer Curie-Weiss Näherung (exemplarisch für zwei Proben im Hauptbild sowie für alle Proben im Einschub gezeigt) [91].

5.2.3 Dielektrische Spektroskopie

Abbildung 5.22 stellt die Dielektrizitätskonstante (a) und Leitfähigkeit (b) des mit 1% Mn dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristalls für ausgewählte Frequenzen in einem breiten Temperaturbereich (4 K bis 425 K) dar. Bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen ist in ϵ' die von undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken schon bekannte (siehe beispielsweise Abbildung 5.5) MW-Relaxation erkennbar. Durch diese Relaxation weist ϵ' eine Stufe auf, welche von ungefähr 100 auf kolossale Werte mit 10^4 ansteigt. Kapitel 5.1 behandelt die möglichen Ursachen hierfür detailliert. Es fällt jedoch auf, dass diese Stufe bei viel höheren Temperaturen einsetzt (z. B. Wendepunkt der 100 Hz-Kurve bei ca. 360 K aus Abbildung 5.22 (a) der dotierten Probe und Wendepunkt der 121 Hz-Kurve bei ca. 60 K aus Abbildung 5.5 einer undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Probe).²⁷ Beim Betrachten des Verlaufs der Leitfähigkeit mit Fokus auf die intrinsische dc-Leitfähigkeit (markiert mit einer Linie in Abbildung 5.22 (b)) ist die Ursache dieser Verschiebung offensichtlich. Die Relaxationszeit hängt im Falle einer grenzflächenbasierten MW-Relaxation stark von der Bulkleitfähigkeit ab (siehe Gleichung (2.33)). Im Vergleich zum $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall (vgl. Abbildung 5.6 (b)) ist die Leitfähigkeit der 1% Mn-dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Probe um mehrere Größenordnungen reduziert (vgl. $\sigma'_{\text{dc}}(300 \text{ K}) \approx 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ der 1% Mn-dotierten Probe aus Abbildung 5.22 (b) mit $\sigma'_{\text{dc}}(300 \text{ K}) \approx 0,05 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls aus Abbildung 5.6 (b)). Das bedeutet, die Relaxation schiebt zu tieferen Frequenzen bzw. wird in der Temperaturabhängigkeit zu höheren Temperaturen hin verschoben.

Analog zu den undotierten Proben beeinflusst die Kapazität einer dünnen isolierenden Schicht bei hohen Temperaturen die dielektrische Antwort, also das kolossale ϵ' , welche bei ausreichender Frequenz über eben diese Kapazität kurzgeschlossen wird. Dadurch lassen sich die intrinsischen Eigenschaften der Probe detektieren. Diese Stufe in ϵ' ist in der Temperaturabhängigkeit begleitet von einem lokalen Maximum in σ'^{28} , bei welchem die linke Flanke den Verlauf der intrinsischen dc-Leitfähigkeit wiedergibt (siehe Linie in Abbildung 5.22 (b)). Ein weiterer Peak in $\sigma'(T)$ links von dem Verlauf von σ_{dc} ist deutlich erkennbar (z. B. 1 kHz-Kurve bei 200 K). Bei genauer Betrachtung von $\epsilon'(T)$ (siehe Einschub 5.22) fällt auch eine kleine Relaxationstufe auf. Höchstwahrscheinlich ist dies eine intrinsische Relaxation, deren Ursprung noch ungeklärt ist. Somit stellt sich die Frage, ob diese Relaxation auch in undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ existiert, wobei diese dann von der starken MW-Relaxation überlagert wäre, oder ob dies eine typische Eigenschaft der dotierten Proben ist. Hierauf wird im Folgenden bei der Betrachtung der mit Eisen dotierten Probe nochmals detaillierter eingegangen.

Weiterhin kann in $\sigma'(T)$ der dotierten Probe ein temperaturunabhängiger Verlauf unterhalb von 150 K (siehe Abbildung 5.22 (b)) festgestellt werden. Dieser Verlauf von $\sigma'(T)$ ist deutlich von der gewählten Frequenz abhängig (siehe auch Krohns *et al.* [91]), was typisch für Ladungstransport mittels Hüpfleitung ist.

²⁷In der Frequenzabhängigkeit ist dieses Verhalten von 1% Mn-dotiertem im Vergleich zu undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ gleichzusetzen mit einer Verschiebung der MW-Stufe zu wesentlich niedrigeren Frequenzen bei gleichbleibender Temperatur, d. h. bei vergleichbaren Temperaturen wird dieser Effekt bei kleineren Frequenzen erwartet.

²⁸Die Leitfähigkeit σ' ist über Gleichung (2.24) mit dem dielektrischen Verlust ϵ'' verknüpft.

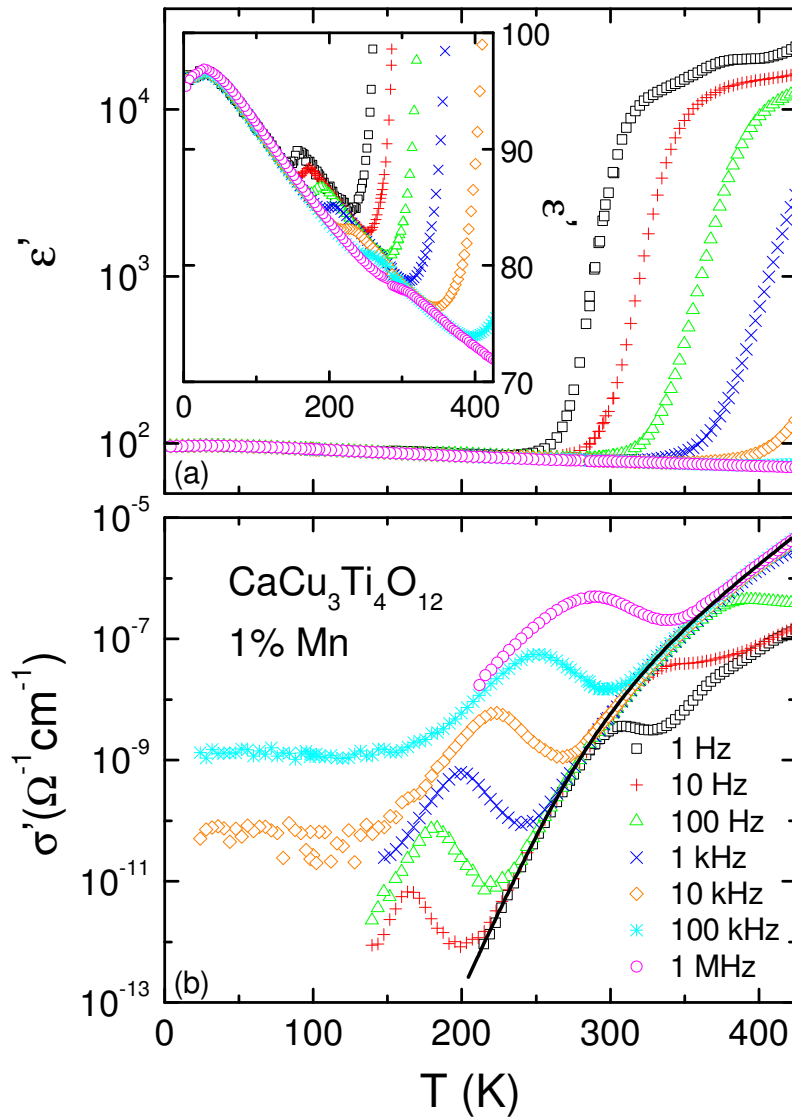


Abbildung 5.22: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (a) und der Leitfähigkeit (b) eines mit 1% Mn-dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristalls für ausgewählte Frequenzen. Die schwarze Linie in (b) zeigt den abgeschätzten Verlauf der intrinsischen dc-Leitfähigkeit. Im Einschub ist $\epsilon'(T)$ für Temperaturen unterhalb von 300 K dargestellt [91].

Der temperaturabhängige Verlauf der „intrinsischen“ Dielektrizitätskonstante, welche bei der Mangan-dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramik schon bei niedrigeren Frequenzen ($< \text{MHz}$) bis hin zu Raumtemperatur detektiert werden kann, weist einen weiteren interessanten Effekt auf. Nicht nur die kleine Relaxation ist eine interessante Anomalie von dotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, sondern auch der temperaturabhängige Verlauf von ϵ' , wie im Einschub in Abbildung 5.22 dargestellt ist. Abbildung 5.17 zeigt das intrinsische ϵ' des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls, welches aus der Analyse des FIR Spektrums bzw. aus dielektrischen Messungen bei hohen Frequenzen ($> \text{GHz}$) bestimmt wird. Dieser Anstieg ist dem Weichwerden des niedrig liegenden transversal optischen Phonons zuzu-

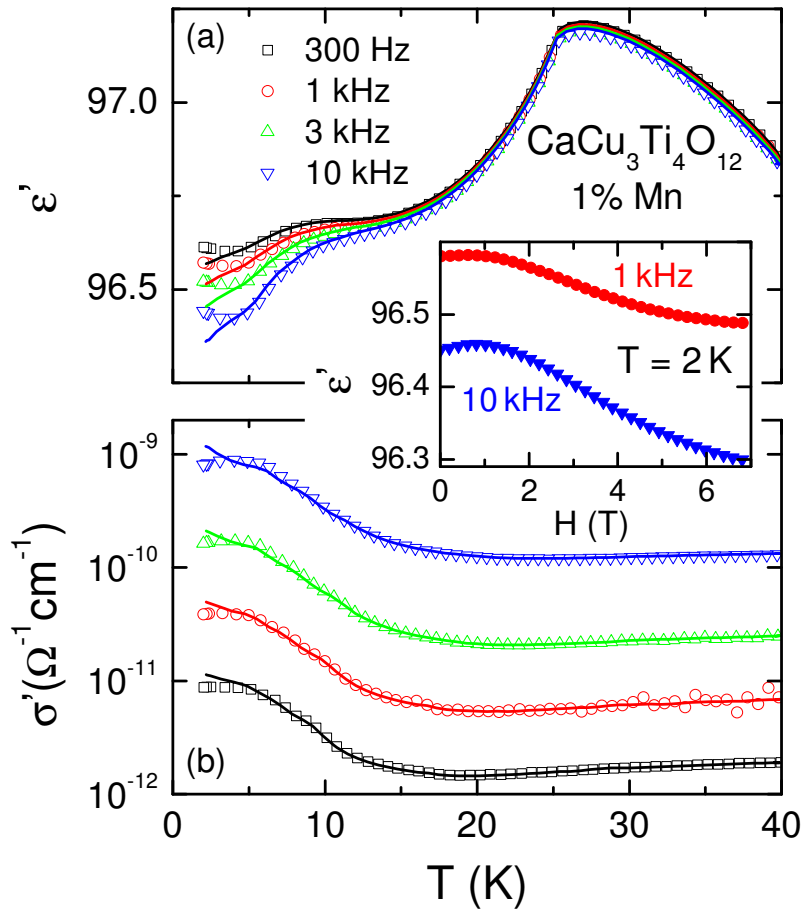


Abbildung 5.23: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (a) und Leitfähigkeit (b) der mit 1% Mn dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramik für verschiedene Frequenzen. Diese Messung wurde ohne (Symbole) und mit 5 T (Linien) magnetischem Feld durchgeführt. Der Einschub zeigt die Magnetfeldabhängigkeit von ϵ' bei 2 K für zwei verschiedene Frequenzen [91].

schreiben [81]. Ein solches Verhalten (ϵ' steigt von 73 bei 400 K auf 95 bei 5 K an mit einem Maximum von 97,5 bei 25 K) wird auch für die Mangan-dotierte Probe beobachtet und von Li *et al.* [109] mit einsetzender Ferroelektrizität erklärt. In Abschnitt A.3 ist in Abbildung A.2 die dielektrische Hysteresemessung an der mit 1% Mn dotierten Probe dargestellt. Der lineare Verlauf der Polarisation gegen das angelegte Feld deutet nicht auf eine klassische ferroelektrische Ordnung hin, sondern weist einen rein kapazitiven Beitrag auf. Allerdings ist der Effekt der einsetzenden Ferroelektrizität im Vergleich zu einer klassischen Ordnung sehr schwach und somit kann in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ diese auch von einem paraelektrischen Verhalten überlagert sein. Also liegen antiferromagnetische Ordnung und möglicherweise einsetzende Ferroelektrizität in dieser 1% Mn-dotierten Probe vor. Es stellt sich die Frage, ob am antiferromagnetischen Übergang eine Kopplung der magnetischen und dielektrischen Eigenschaften vorhanden ist.

Ein lokales Maximum in ϵ' am antiferromagnetischen Übergang (ca. 25 K) ist bereits im Einschub in Abbildung 5.22 deutlich sichtbar. Um diesen Bereich detaillierter und auch mit angeleg-

tem Magnetfeld zu untersuchen, wurde die Probe mit einer HAGERLING AH2000A Hochpräzisions-Messbrücke in einem Kryostat mit und ohne angelegtes Magnetfeld analysiert. Abbildung 5.23 zeigt ϵ' und σ' für die mit 1% Mn dotierte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramik unterhalb von 40 K im $H = 5$ T starken (Linien) und ohne (Symbole) Magnetfeld. Das Maximum am AFM-Übergang (25 K) ist sowohl unabhängig von der Frequenz als auch vom angelegten Magnetfeld. Der Ursprung dieses Peaks liegt im magnetischen Superaustausch der Cu^{2+} - über die Ti^{4+} -Ionen. Durch die antiferromagnetische Ordnung kommt es bei T_N zu einer Versteifung der Gitterstruktur, welche dadurch die Phononen beeinflusst. Daher wird spekuliert, dass Titan in der niedrig liegenden Phononmode involviert ist. Die einsetzende Ferroelektrizität ist dadurch geringfügig gehemmt und somit folgt der leichte Abfall um ca. 0,5% von ϵ' .

Zwischen den Messungen im und ohne Magnetfeld lassen sich nur kleine Abweichung in den dielektrischen Eigenschaften unterhalb von 10 K feststellen. Die leichte Stufe in ϵ' und der Anstieg in σ' unterhalb von 10 K (siehe Abbildung 5.23) weist auf eine weitere schwache Relaxation hin. Dieses Verhalten wurde auch in Nb- und Fe-dotierten Proben von Grubbs *et al.* [60] beobachtet. Somit kann angenommen werden, dass dies nicht ein typischer Prozess für Proben mit Mangandotierung ist, sondern diese Charakteristik sollte auch in undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ auftreten. Weiterhin stellt der Einschub von Abbildung 5.23 die Magnetfeldabhängigkeit dieser schwachen Relaxation genauer dar. Dazu wurde bei 2 K ein Magnetfeld bis zu 7 T angelegt und die dielektrischen Eigenschaften analysiert. Es muss jedoch festgehalten werden, dass das Magnetfeld diese Relaxation nur geringfügig beeinflusst. Ein deutlicher magnetokapazitiver Effekt, wie es beispielsweise für die Anwendung von großer Bedeutung wäre, tritt in mit Mangan dotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nicht auf.

Neben der $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramik mit 1% Mn ist vor allem die Probe mit 0,5% Fe Dotierung interessant. In Abbildung 5.24 sind die temperaturabhängige Dielektrizitätskonstante ϵ' und die Leitfähigkeit σ' für ausgewählte Frequenzen von 4 K bis 425 K abgebildet. Die dielektrische Antwort des Systems ähnelt dem der Mangan-dotierten Probe (siehe Abbildung 5.22). Auch hier ist ein stufenförmiger Anstieg in ϵ' bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen sichtbar, welcher im Gegensatz zu der Stufe in undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken zu hohen Temperaturen bzw. niedrigen Frequenzen hin schiebt. Dieses Verhalten kann wiederum mit einer MW-Relaxation beschrieben werden, deren Relaxationszeit τ^{29} stark von der dc-Leitfähigkeit des Bulks abhängt. Die dc-Leitfähigkeit ist im Vergleich zu undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ deutlich reduziert (mit schwarzer Linie in Abbildung 5.24 (b) markiert) und somit setzt die MW-Relaxation erst bei höheren Temperaturen ein. Die Relaxationszeit τ_{MW} der MW-Relaxation von undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (siehe Abbildung 5.6) weist im Vergleich zu den in den Abbildungen 5.22 und 5.24 gezeigten dielektrischen Spektren auf die erwartete Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Relaxationszeit hin (siehe Gleichung (2.33)).

Des Weiteren ist bei der mit 0,5% Fe dotierten Probe ein Anstieg der intrinsischen Dielektrizitätskonstante zu tiefen Temperaturen hin, sowie weitere schwache intrinsische Relaxationen erkennbar (siehe Einschub von Abbildung 5.24). Auch das lokale Maximum in ϵ' ist beim antifer-

²⁹Analog zu der Interpretation der 1% Mn-dotierten Probe.

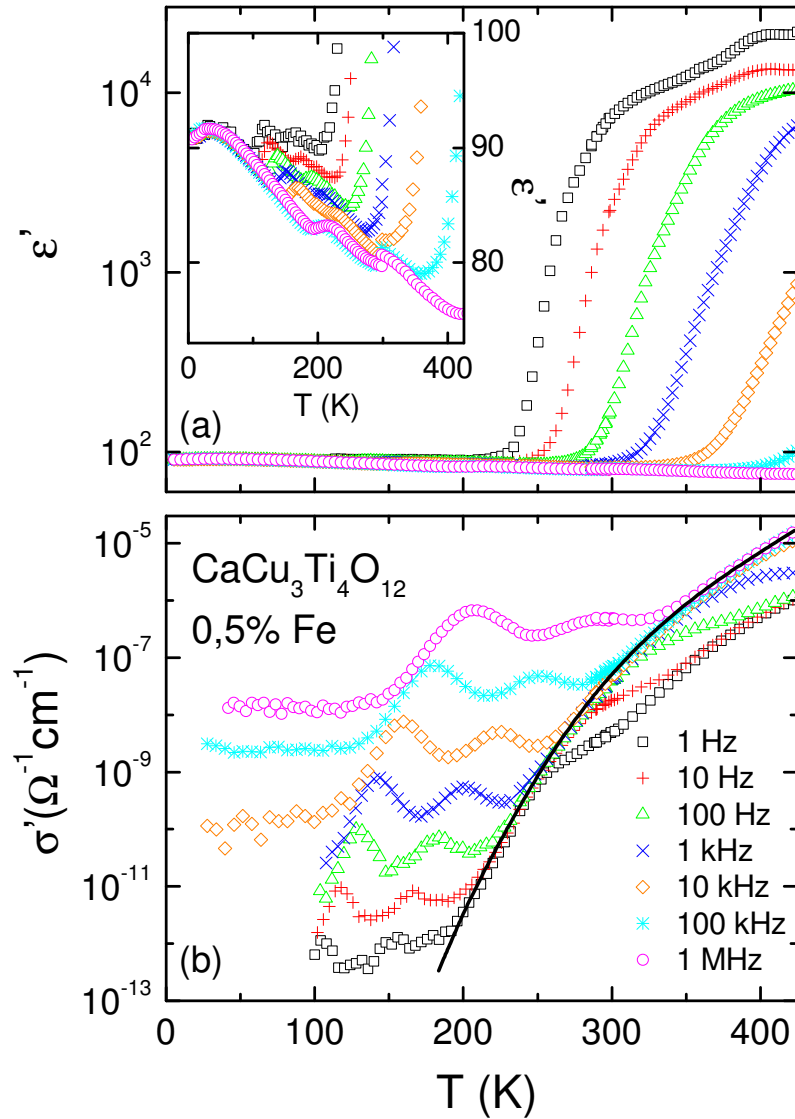


Abbildung 5.24: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (a) und der Leitfähigkeit (b) eines mit 0,5% Fe dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristalls für ausgewählte Frequenzen. Die schwarze Linie in (b) zeigt den abgeschätzten Verlauf der intrinsischen dc-Leitfähigkeit. Im Einschub ist $\epsilon'(T)$ für Temperaturen unterhalb von 300 K dargestellt [91].

romagnetischen Übergang vorhanden. Es stimmt in Lage und Größenordnung mit den Beobachtungen bei der Mangan-dotierten Probe überein (siehe Einschub der Abbildung 5.22). Abweichend von der dielektrischen Antwort der mit 1% Mn dotierten Probe kann bei der mit 0,5% Fe dotierten ein weiterer Peak in der Leitfähigkeit (siehe Abbildung 5.24 (b)) links von dem Verlauf der dc-Leitfähigkeit beobachtet werden. Somit sind hier zwei intrinsische Relaxationen vorhanden, was konsistent mit den Messungen von Grubbs *et al.* [60] ist. Nicht nur in der Leitfähigkeit treten diese beiden Relaxationen hervor, sondern auch ϵ' beinhaltet zwei zu diesen Peaks passende kleine Stufen. Der Vergleich von σ' der 1% Mn- und der 0,5% Fe-dotierten Probe (Abbildungen 5.22 (b) und

5.24 (b)) lässt den Schluss zu, dass die intrinsische Relaxation der 0,5% Fe-dotierten Probe, welche bei höheren Temperaturen auftritt, mit der intrinsischen Relaxation der mit Mangan-dotierten Probe übereinstimmt (vergleiche hierfür beispielsweise die Peaks der 1 kHz-Kurve bei 200 K). Weiterhin bleibt die zweite intrinsische Relaxation auch bei höheren Dotierungen mit Eisen bestehen [60]. Das deutet darauf hin, dass die intrinsische Relaxation bei tieferen Temperaturen nur in mit Eisen dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken auftritt und beispielsweise Eisen-induzierte dipolare Defekte die Ursache hierfür sein könnten. Dagegen scheint die intrinsische Relaxation bei höheren Temperaturen in allen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben aufzutreten. Allerdings überlagert in den undotierten Proben eine starke MW-Relaxation diese intrinsische Relaxation.

Im Folgenden gehe ich auf die „erste“ intrinsische Relaxation der Eisen- und Mangan-dotierten Probe ausführlicher ein. In Abbildung 5.25 ist für beide dotierten Proben der frequenzabhängige dielektrische Verlust ϵ'' für einen ausgewählten Temperaturbereich, in welchem diese Relaxation auftritt, dargestellt. Hierbei weist ϵ'' den für eine Relaxation typischen Peak auf, welcher mit steigender Temperatur durch den abgebildeten Frequenzbereich schiebt. Es ist ersichtlich, dass sich die Peaksequenzen, d. h. der Verlauf von ϵ'' für die verschiedenen Temperaturen der mit 0,5% Fe (Abbildung 5.25 (a)) und der mit 1% Mn (Abbildung 5.25 (b)) dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramiken sehr ähneln. Sowohl die Peakfrequenz, als auch die Amplitude sind annähernd gleich groß. Die Peakposition in ϵ'' gibt, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, Aufschluss über die Relaxationszeit τ . Der aufgetragene dielektrische Verlust in Abbildung 5.25 ist von einem dc-Leitfähigkeitsbeitrag bereinigt³⁰ und es lässt sich die Relaxationszeit mit $\tau = \frac{1}{2\pi\nu_{\text{Peak}}}$ direkt aus der Peakposition bestimmen. Der Einschub von Abbildung 5.25 zeigt die Relaxationszeiten der beiden dotierten Proben in einer Arrheniusauftragung. Analog zur Gleichung (2.26) gilt für die Relaxationszeit τ ein thermisch aktiviertes Verhalten mit dem Parameter τ_0 und der Energiebarriere E_b :

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E_b}{k_B T} \right] \quad (5.2)$$

Durch die Verwendung eines linearen Fits in dieser Arrheniusauftragung von τ (Abbildung 5.25), ergeben sich die Parameter E_b und τ_0 . Aus τ_0 kann mit $\nu_0 = \frac{1}{2\pi\tau_0}$ die Anklopfrequenz ν_0 berechnet werden. Folgende Werte ermittelten wir für die mit 0,5% Fe und 1% Mn dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken: $E_b(\text{Fe}) = 0,39 \text{ eV}$ und $\nu_0(\text{Fe}) = 4,6 \text{ THz}$ sowie $E_b(\text{Mn}) = 0,36 \text{ eV}$ und $\nu_0(\text{Mn}) = 1,5 \text{ THz}$ [91]. Hierbei liegen die Anklopfrequenzen der beiden dotierten Proben im Bereich der niedrig liegenden Phononenmoden [67, 81]. Auch die Übereinstimmung in den Parametern dieser Arrheniusauswertung deutet auf einen gemeinsamen Ursprung dieser intrinsischen Relaxation hin.

Abschließend werden nochmals die temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften der mit 1% Mn, 0,5% Fe sowie 0,5% Ni dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken im Vergleich zu einem undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristall betrachtet. Hierzu sind in Abbildung 5.26 (a) ϵ' und (b) σ' für 121 Hz der verschiedenen Proben in einem Temperaturbereich von 25 K bis 400 K gezeigt.

³⁰Der dielektrische Verlust ist direkt mit der Leitfähigkeit verknüpft, so dass auch eine dc-Leitfähigkeit einen Einfluss in ϵ'' hat. Dadurch wird meist die linke Flanke des Peaks von ϵ'' von einem linear ansteigenden Beitrag überlagert (siehe z. B. Abbildung 5.9 (b)), welches somit die Peakposition von ϵ'' beeinflussen kann. Um direkt aus der Peakposition von ϵ'' die Relaxationszeit zu bestimmen, muss der Leitfähigkeitsbeitrag vom dielektrischen Verlust abgezogen werden. Dies wurde für die dargestellten Daten in Abbildung 5.25 gemacht.

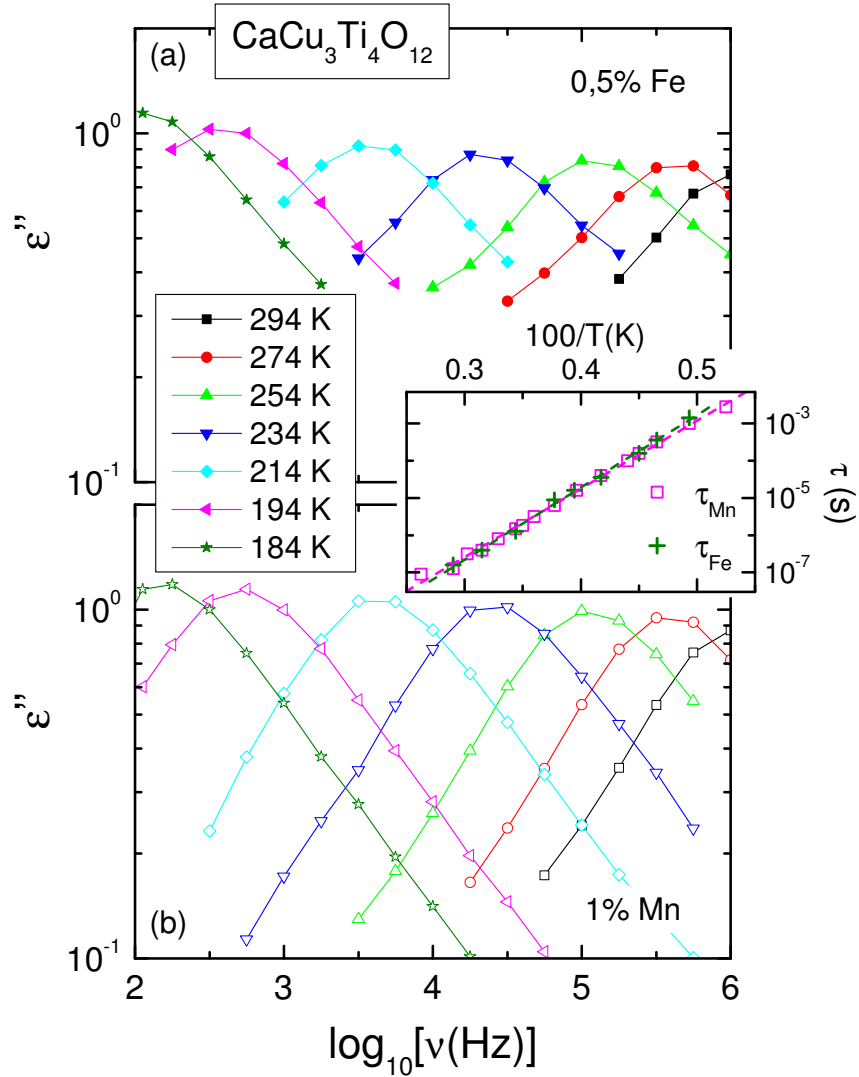


Abbildung 5.25: Frequenzabhängiger dielektrischer Verlust ϵ'' der polykristallinen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben dotiert mit 0,5% Fe (a) und 1% Mn (b) für verschiedene Temperaturen. Der Temperatur- und Frequenzbereich ist auf die erste intrinsische Relaxation ausgerichtet. Die Linien dienen der Übersichtlichkeit und verbinden die Messpunkte. Im Einschub sind die Relaxationszeiten, welche aus den ϵ'' -Peakpositionen bestimmt wurden, in einer Arrheniusauftragung gezeigt. An diese Verläufe wurden lineare Fits angepasst (gestrichelte Linien) [91].

Das undotierte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ weist den aus dem vorherigen Abschnitt 5.1.3.1 bekannten Verlauf mit einem Anstieg der dielektrischen Konstante hin zu $\epsilon' \approx 17000$ auf. Zusätzlich ist ein Anstieg oberhalb von etwa 200 K zu erkennen, was auf eine weitere „zweite“ Relaxation hindeutet (siehe auch Abschnitt 5.1.3.3) [93]. Wie in Kapitel 5.1.4 erwähnt, können diese zwei Stufen auf einen Maxwell-Wagner Effekt, basierend auf internen oder externen dünnen isolierenden Schichten, zurückgeführt werden. Die geringfügige Dotierung mit 0,5% Fe oder 1% Mn beeinflussen deutlich die dielektrischen Eigenschaften, d. h. die Leitfähigkeit wird über mehrere Größenordnungen re-

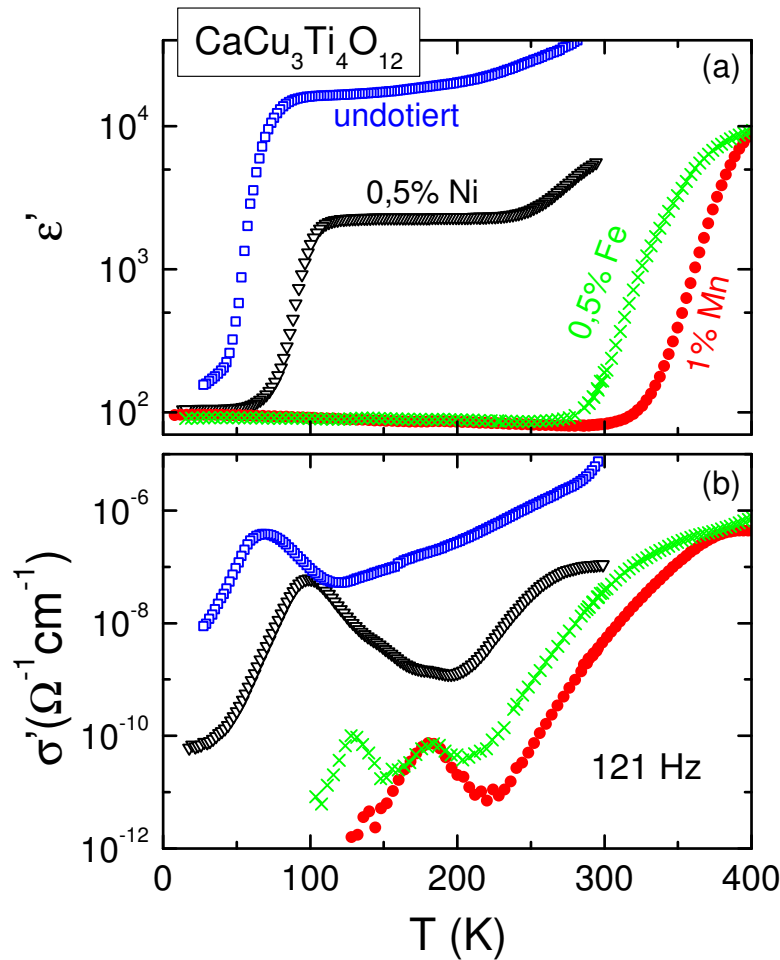


Abbildung 5.26: Temperaturabhängige Dielektrizitätskonstanten (a) und Leitfähigkeiten (b) von undotiertem und mit 1% Mn, 0,5% Fe, sowie 0,5% Ni dotiertem polykristallinem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ für 121 Hz [91].

duziert und die Relaxation zu wesentlich höheren Temperaturen hin verschoben. Dagegen ist die Änderung in der Maxwell-Wagner Relaxation durch Dotierung mit 0,5% Ni weniger deutlich ausgeprägt. Die MW-Stufe schiebt zu etwas höheren Temperaturen hin und die kolossale dielektrische Konstante nimmt ab ($\epsilon' \approx 2 \times 10^3$). Letzteres kann aber auch mit einem Korngrößeneffekt zusammenhängen (siehe Abschnitt 5.1.4.1), was die Vergleichbarkeit der kolossalen dielektrischen Konstanten in dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken erschwert. Der Grund für den Unterschied zwischen Dotierungen mit Eisen und Mangan zu der Dotierung mit Ni^{2+} -Ionen ist, dass die Nickelionen aufgrund des Ionenradius und der Valenz isoelektronisch das Kupfer substituieren. Somit ist der Einfluss auf die dielektrischen Größen geringer, als die gemischtvalente Besetzung des Titanplatzes durch Mn^{2+} oder Fe^{3+} .

An dieser Stelle kann nochmals eine Ursache für die kolossale dielektrische Konstante kurz diskutiert werden: die nanoskalige Unordnung von Zhu *et al.* [199] (siehe auch Abschnitt 5.1.4.1). Es erscheint fragwürdig, ob eine nanoskalige Unordnung in Form von atomarer Substitution von Kal-

zium und Kupfer in undotiertem $CaCu_3Ti_4O_{12}$ durch geringfügige Dotierung mit 3d-Elementen auf dem Titanplatz effektiv beeinflusst werden kann. Allerdings wurde mit den vorliegenden Ergebnissen nachgewiesen, dass sich trotzdem die kolossale dielektrische Konstante und die zugehörige MW-Relaxation deutlich ändern. Dies spricht daher gegen einen IBLC-Effekt mit nanoskaliger Unordnung als Ursache für die kolossale dielektrische Konstante.

Durch die Dotierung von polykristallinem $CaCu_3Ti_4O_{12}$ mit 3d-Elementen konnten einige interessante Effekte, wie z. B. schwache intrinsische Relaxationen und kleine magnetokapazitive Kopplungen, beobachtet werden. Gerade die starke Reduzierung der Leitfähigkeit aufgrund von Dotierung mit Mangan und Eisen erlaubt einerseits die intrinsischen Eigenschaften mit einfacheren Messmethoden zu untersuchen und stellt andererseits dar, wie sich die kolossale dielektrische Konstante relativ einfach beeinflussen lässt.

5.3 $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$)

Nachdem geringfügiges Dotieren mit 3d-Elementen einen erheblichen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften von $CaCu_3Ti_4O_{12}$ hat, wird im Folgenden die Substitution des Kalziumions in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ mit seltenen Erden betrachtet. Das Kalziumion liegt in der Valenz Ca^{2+} vor, die seltenen Erden Ln dagegen aber vorwiegend als Ln^{3+} . Dies hat bei der Substitution des Ca^{2+} -Ions einen erheblichen Einfluss auf die Stöchiometrie bzw. auf die Struktur. Weiterhin weisen die Lanthanoide teilweise magnetische Momente auf, welche die magnetische Struktur beeinflussen können. Motiviert wurde diese umfangreiche Analyse des $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ Systems (mit $Ln = La^{3+}, Ce^{4+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}$) einerseits durch die relativ einfache Möglichkeit, die magnetischen Eigenschaften von $CaCu_3Ti_4O_{12}$ zu verändern und zum anderen durch die dielektrische Spektroskopie an einer Vielzahl solcher Systeme [167, 168]. In diesen Arbeiten wird von $CaCu_3Ti_4O_{12}$ und verwandten Systemen bei einer Frequenz ($\nu = 100$ kHz) und Raumtemperatur die Dielektrizitätskonstante ϵ' aufgelistet. Gerade diese Pionierarbeit von Subramanian *et al.* [167] rückte $CaCu_3Ti_4O_{12}$ in den Fokus der Forschungsbemühungen, da dieses Material mit $\epsilon' = 10286$ den anderen Substanzen (hier vor allem mit Fokus auf $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$), welche Werte für $\epsilon' \approx 400 - 2000$ aufweisen, deutlich überlegen schien. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit unter anderem der Frage nachgegangen werden, ob $CaCu_3Ti_4O_{12}$ vor dem Hintergrund, dass die kolossale dielektrische Konstante stark von den Präparationsbedingungen bzw. dem verwendeten Metallkontakt abhängt, wirklich einzigartig ist.

Um zu überprüfen, ob $CaCu_3Ti_4O_{12}$ tatsächlich außergewöhnlich ist, wurden im Rahmen einer Diplomarbeit von J. Sebold [155], wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, die verschiedenen $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Keramiken hergestellt³¹, die Struktur und die magnetischen Eigenschaften überprüft, sowie anschließend die dielektrischen Eigenschaften ermittelt. Im Folgenden werden die Ergebnisse präsentiert und mit den bisherigen Erkenntnissen aus der Analyse der undotierten und dotierten $CaCu_3Ti_4O_{12}$ -Proben verglichen.

³¹Dies erfolgte in Kooperation mit S. Riegg, Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg.

5.3.1 Strukturanalyse

Die Struktur der hergestellten $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristalle wurde mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie (SEIFERT 3003 TT-Pulverdiffraktometer) analysiert und durch S. Riegg mittels Rietveld verfeinert. Die Bragg-Reflexe der verschiedenen Diffraktogramme (siehe Abbildung 5.27) lassen sich mit der für $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ üblichen Raumgruppe $Im\bar{3}$ beschreiben und indizieren (die Millerschen Indizes sind in Abbildung 5.27 für $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit gestrichelten vertikalen Linien gezeigt). Bis auf $\text{Yb}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ und $\text{Ce}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sind die $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken von hoher Qualität und keine Fremdphasen erkennbar. Einzig die erwähnten Yb- und Ce-Verbindungen weisen Verunreinigungen und somit zusätzliche Reflexe auf, welche in Abbildung 5.27 mit Sternchen markiert sind.

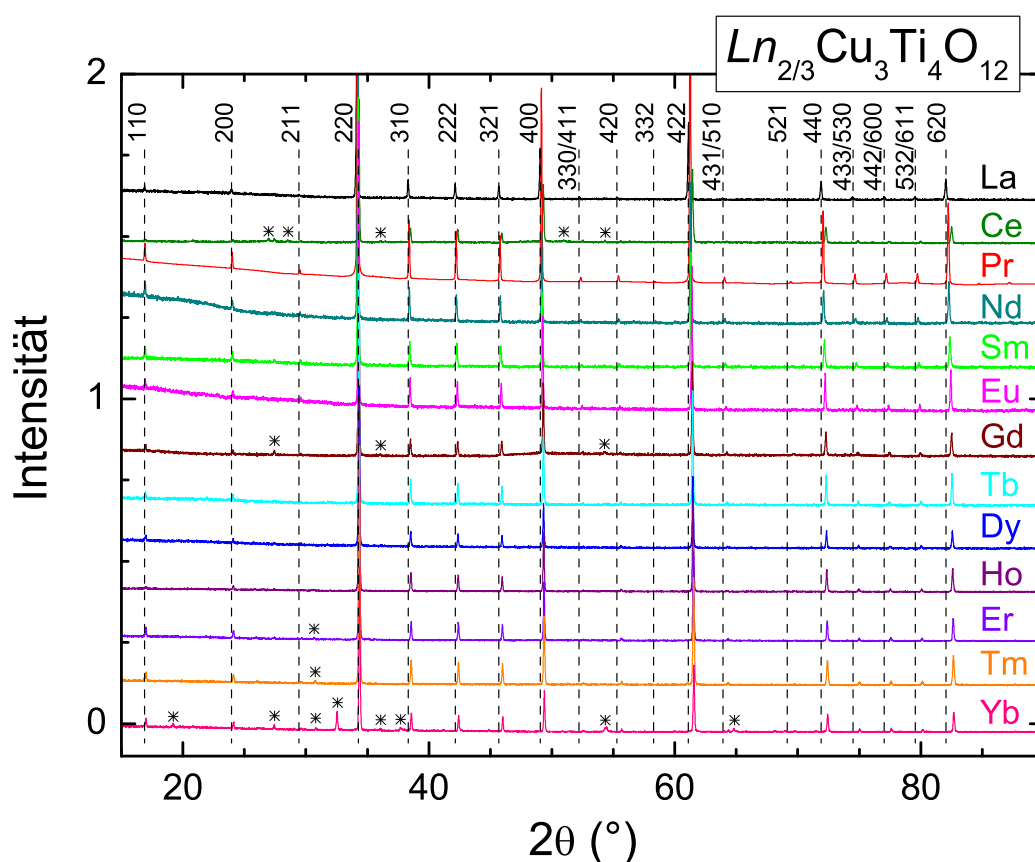


Abbildung 5.27: Pulverdiffraktogramme aller untersuchten $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken. Um die einzelnen Spektren voneinander zu unterscheiden, wurden diese in der Höhe verschoben. Die gestrichelten vertikalen Linien kennzeichnen die Bragg-Reflexe (inklusive der Millerschen Indizes) der $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Probe. Mögliche Verunreinigungen der Proben und daraus resultierende zusätzliche Reflexe sind mit einem Sternchen markiert [157].

Aus den Parametern der Rietveldverfeinerung kann die Gitterkonstante a bestimmt werden, worin auch der Hauptunterschied der Diffraktogramme besteht. Durch die Lanthanoidkontraktion nimmt $a(\text{La}) = 7,417 \text{ \AA}$ auf $a(\text{Tm}) = 7,375 \text{ \AA}$ ab (siehe Abbildung 5.28). Die ermittelten

Zellparameter stimmen mit den Werten von Bochu *et al.* [15] im Rahmen der Fehlertoleranz überein. Dennoch ist diese Abnahme in a mit ca. 4,5 pm im Vergleich zur Lanthanoidkontraktion von $La^{3+} = 103$ pm auf $Yb^{3+} = 87$ pm sehr gering. Dies lässt den Rückschluss zu, dass das A-Kation durch die relativ starke Verkipfung der TiO_6 -Oktaeder räumlich fixiert ist [157]. Die Gitterkonstante der Cer-Verbindung folgt diesem kontinuierlichen Abfall in a nicht, was darauf beruht, dass Cer vierwertig sein kann (d. h. Ionenradius: $r(Ce^{4+}) \approx 87 \text{ Å} \Leftrightarrow r(Ce^{3+}) \approx 101 \text{ Å}$). Ausgehend von diesem Ergebnis der Pulverdiffraktion scheint ein Großteil der Cer-Ionen vierwertig und das Material somit als $Ce_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Verbindung vorzuliegen. In dieser Struktur wäre der A-Platz zur Hälfte unbesetzt.

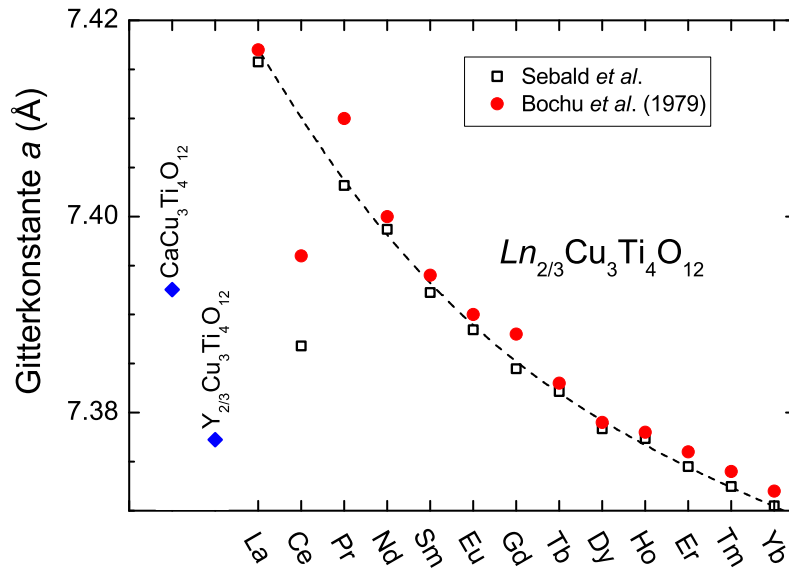


Abbildung 5.28: Verlauf der Gitterkonstante a der analysierten $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Verbindungen nach Sebald *et al.* [157] aus Abbildung 5.27 (offene Vierecke). Die gestrichelte Linie kennzeichnet eine Extrapolation der Gitterkonstante a der dreiwertigen $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Keramiken. Zusätzlich ist die Gitterkonstante a der isostrukturellen Verbindung $CaCu_3Ti_4O_{12}$ und $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ gezeigt. Die rot gefüllten Kreise geben die Gitterkonstanten aus der Arbeit von Bochu *et al.* [15] wieder.

Ein Drittel der Positionen ist aufgrund der Ladungsbilanz bei der Besetzung des A-Platzes in den anderen $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Keramiken vakant. Es stellt sich die Frage, ob solche Leerstellen die Leitfähigkeit beeinflussen oder sogar durch eine regelmässige Anordnung dünne isolierende Grenzsichten ausbilden können. Weiterhin könnte auch eine Mischvalenz des Kupferions vorliegen (Cu^+/Cu^{2+}), welches dann eine stöchiometrisch vollständige Besetzung des A-Platzes mit einem Ln^{3+} -Ion erlauben würde. Um diese Fragen zu beantworten, bedarf es weiterer Charakterisierungen der Struktur mit EXAFS oder XANES³².

Aus der detaillierten Charakterisierung von $CaCu_3Ti_4O_{12}$ -Keramiken folgt unter anderem, dass die Kristallinität eine bedeutende Rolle bei der Interpretation der dielektrischen Ergebnisse spielt. Anhand von Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop lassen sich die Korngrößen der

³²XANES: *X-ray Absorption Near Edge Structure*.

$\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken bestimmen (für $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ siehe Abbildung 5.33). Die Korngrößen (ca. 3-8 μm) entsprechen in etwa denen der 3 h gesinterten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Probe (siehe Abbildung 5.10).

5.3.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken variieren untereinander aufgrund des zusätzlichen magnetischen Moments der verschiedenen Ln -Ionen deutlich. Wie schon zuvor bei den undotierten und dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben (siehe Kapitel 5.1.2 und 5.2.2), wurde hier die magnetische molare Suszeptibilität mit einem SQUID-Magnetometer in einem Temperaturbereich von 2 K bis 400 K in einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ und des zugehörigen Kehrwertes $\frac{1}{\chi}$ der $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken ist in Abbildung 5.29 dargestellt.

Die temperaturabhängigen inversen magnetischen Suszeptibilitäten (siehe Abbildung 5.29 (b)) der $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Verbindungen zeigen für $T > 50$ K ein Curie-Weiss Verhalten von χ , welches sich mit einem Curie-Weiss Fit unter Berücksichtigung eines möglichen VanVleck-Beitrags mit Gleichung (2.38) beschreiben lässt. Die $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken können aufgrund der unterschiedlichen Steigung in $\frac{1}{\chi}$ grob in drei Gruppen eingeteilt werden: Die nicht-magnetischen bzw. gering-magnetischen Ln -Ionen ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$), deren magnetisches Verhalten analog zu $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (siehe Abschnitt 5.1.2) von den Kupferionen dominiert ist, weisen die größte Steigung auf. Das antiferromagnetische Ordnen der Kupferionen ist in diesen Systemen deutlich bei ca. 25 K zu erkennen. Da sich die magnetischen Suszeptibilitäten der La- und der Ce-Verbindung bei hohen Temperaturen stark gleichen, bedeutet dies, dass ein Großteil der Cer-Ionen vierwertig in $4f^0$ -Konfiguration vorliegen. Im Fall von starken magnetischen Momenten der Ln -Ionen ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Ho}$ und Dy) ist einerseits die Steigung in $\frac{1}{\chi}$ klein und zum anderen ist χ bis zu den tiefsten Temperaturen von diesen Momenten dominiert. Durch diese starken paramagnetischen Momente wird auch der antiferromagnetische Übergang der Kupferionen überdeckt. Zwischen diesen beiden Gruppen befinden sich noch die Systeme, deren magnetische Suszeptibilität nicht komplett von einem der angesprochenen Beiträge (Kupferspins oder Ln -Spins) dominiert wird, sondern bei denen diese beiden Momente in etwa gleich groß sind. Einzig die $\text{Eu}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Probe zeigt einen signifikanten Unterschied im Curie-Weiss-Verhalten im Vergleich zu den anderen Keramiken (siehe Abbildung 5.29 (b)).

In Abbildung 5.29 (a) lassen sich zwei weitere wichtige Unterschiede in der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität der $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken erkennen. Bei tiefen Temperaturen sättigt χ der $\text{Tm}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Verbindung, ein Verhalten, das auf einen unmagnetischen Zustand hindeutet. Für Systeme mit Tm- und Pr-Ionen in einem kubischen Kristallfeld ist dies nicht ungewöhnlich, da es hier zu einer Kristallfeldaufspaltung mit unmagnetischem Grundzustand kommen kann. Des Weiteren weist die Cer-Verbindung am antiferromagnetischen Übergang der Kupferionen eine zusätzliche Anomalie auf.

Aus den Parametern der Curie-Weiss-Fits (im Temperaturbereich von 50 K bis 400 K) wurden das effektive magnetische Moment μ_{eff} und die Curie-Weiss Temperatur (siehe Abbildung 5.30)

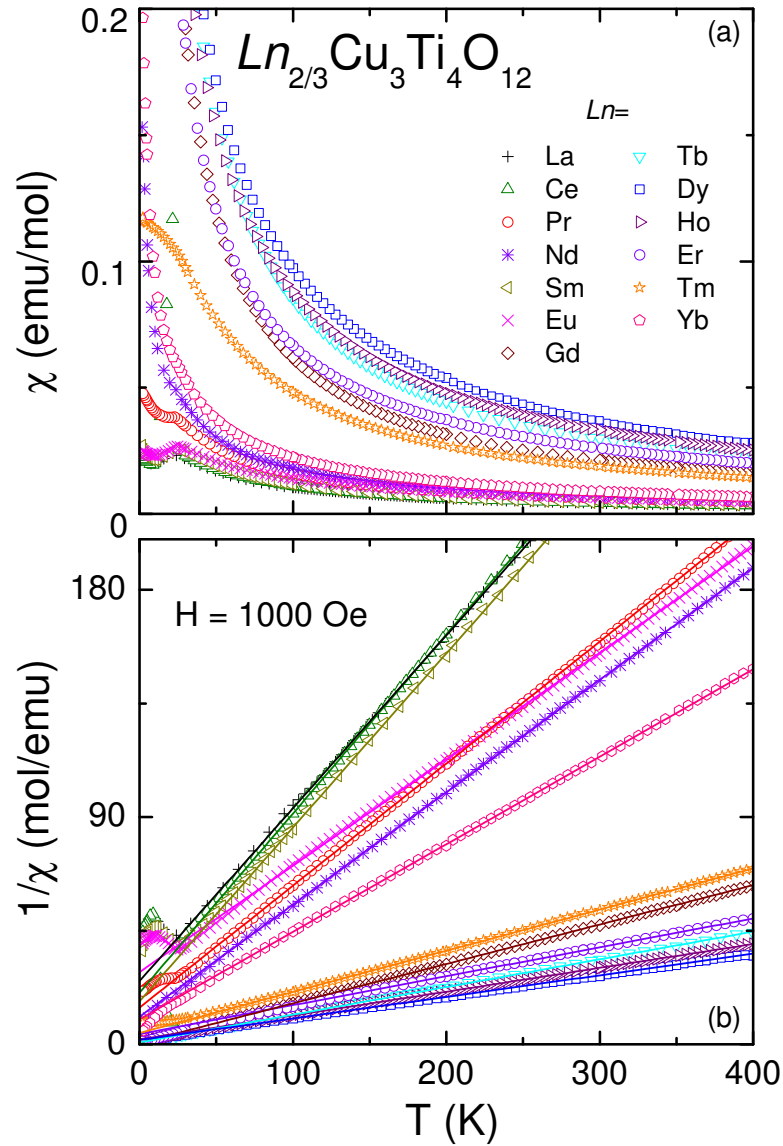


Abbildung 5.29: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitäten χ (a) und inverse magnetische Suszeptibilitäten $\frac{1}{\chi}$ (b) der $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ Keramiken. Die Linien stellen die Beschreibung des magnetischen Verhaltens mit einer Curie-Weiss Näherung (teilweise wurde auch ein Van Vleck-Beitrag mit berücksichtigt) oberhalb der Ordnungstemperatur dar [157].

ermittelt. Zusätzlich berücksichtigten wir in den Fits Beiträge durch den Van Vleck Paramagnetismus. Diese Beiträge sind in Höhe von $10^{-4} - 10^{-3} \frac{emu}{mol}$ im Verhältnis zu den Absolutwerten von χ (siehe Abbildung 5.29 (a)) vernachlässigbar klein. In Abbildung 5.30 (b) ist μ_{eff} der Ln -Ionen dargestellt. Unter der Annahme³³, dass μ_{eff} sich folgendermaßen berechnen lässt,

$$\mu_{eff}^2 = \frac{2}{3} \mu_{eff}^2(Ln) + 3 \mu_{eff}^2(Cu), \quad (5.3)$$

³³Hierbei wird auf die Stöchiometrie einer Formeleinheit geachtet. Obwohl die Besetzung des A-Platzes unklar ist bzw. eine mögliche Mischvalenz des Kupferions vorhanden sein kann, wird im Folgenden mit $Ln_{2/3}$ gerechnet.

können die einzelnen magnetischen Beiträge separiert werden. Dazu werden von den experimentellen Werten μ_{eff} (blaue Raute in Abbildung 5.30 (b)) die nach den Hund'schen Regeln berechneten Momente (grüne Vierecke) der Seltenerd-Ionen nach Gleichung (5.3) abgezogen³⁴. Wie schon erwähnt, wird ein vierwertiges Cer-Ion mit $4f^0$ angenommen (in Abbildung 5.30 (b) angezeigt). Nach Abzug der Momente der Lanthanoid-Ionen unter Berücksichtigung von Gleichung (5.3) ist das resultierende Moment das der Kupferionen (mit roten Kreisen in Abbildung 5.30 (b) gekennzeichnet). Dieser Wert streut gering um einen Durchschnittswert der effektiven Kupfermomente mit $\mu_{\text{eff}}(\text{Cu}) = 1,915\mu_{\text{B}}$, deren Verlauf mit der gestrichelten roten Linie in Abbildung 5.30 (b) angedeutet ist. Analog zu den magnetischen Eigenschaften von undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (siehe Abschnitt 5.1.2) ist dieses effektive Moment und der daraus resultierende g-Wert durch Spin-Bahn Kopplung signifikant erhöht, was allerdings nicht ungewöhnlich für Kupfer- $3d^9$ -Systeme ist. Ein weiterer deutlicher Hinweis auf das Vorliegen von vierwertigen Cer-Ionen ist, dass unter Annahme eines unmagnetischen Ce^{4+} mit $4f^0$ die Daten sehr gut beschrieben werden.

In Abbildung 5.30 (a) sind die Curie-Weiss-Temperaturen Θ_{CW} der $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken abgebildet, welche aus den Fits berechnet wurden (schwarze Kreise). Für die schweren Seltenerd-Ionen wird Θ_{CW} sehr klein ($\rightarrow 0$ K). Das bedeutet, die paramagnetische Curie-Temperatur der starken magnetischen Momente dieser nahezu nicht-wechselwirkenden Lanthanoid-Ionen dominiert den Paramagnetismus bei hohen Temperaturen. Einzig die $\text{Eu}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramik weist mit $\Theta_{\text{CW}} = 68$ K eine deutliche Abweichung von dem Verlauf der Curie-Weiss-Temperatur auf, was trotz $\mu_{\text{eff}}(\text{Eu}) = 0$ nach den Hund'schen Regeln auf eine ausgeprägte magnetische Wechselwirkung hindeutet. Ein Austauschpfad über angeregte Kristallfeldzustände wäre die mögliche Erklärung hierfür.

In einem Antiferromagnet mit zwei Untergittern lässt sich die Curie-Weiss-Temperatur der Hochtemperaturphase mit folgender Formel nach Goodenough [58] berechnen:

$$\Theta_{\text{CW}} = \frac{2\lambda_{\text{AB}}C_{\text{A}}C_{\text{B}} - \lambda_{\text{AA}}C_{\text{A}}^2 - \lambda_{\text{BB}}C_{\text{B}}^2}{C_{\text{A}} + C_{\text{B}}} \quad (5.4)$$

Hierbei ist C_{A} die Curiekonstante der Kupferionen und C_{B} die der Seltenerd-Ionen. Die Kopplungskonstante λ_{ij} gibt die effektive Kopplung der Untergitter AA und BB, sowie die Kopplung zwischen diesen Untergittern AB an. Aufgrund des Abstandes zwischen den Lanthanoid-Ionen in der $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Struktur und des fehlenden (oder nur sehr geringen) Überlapps von Wellenfunktionen mit Nachbarionen (d. h. es findet kein Superaustausch statt) können die einzelnen Seltenerd-Ionen als vollständig entkoppelt angesehen werden; Somit ist $\lambda_{\text{BB}} = 0$ und auch die Kopplung mit den Kupferionen vernachlässigbar klein ($\lambda_{\text{AB}} \rightarrow 0$). Dadurch vereinfacht sich Gleichung (5.4) zu:

$$\Theta_{\text{CW}} = -\frac{\lambda_{\text{AA}}C_{\text{A}}^2}{C_{\text{A}} + C_{\text{B}}} \quad (5.5)$$

³⁴Hierbei wird die effektive Magnetonzahl p folgendermaßen berechnet: $p_{\text{berechnet}} = g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$. Die Berechnung erfolgt mit g-Werten aus der Landéschen Formel und aus der Termbezeichnung des Grundzustandes (Theorie der Spektralterm) [87].

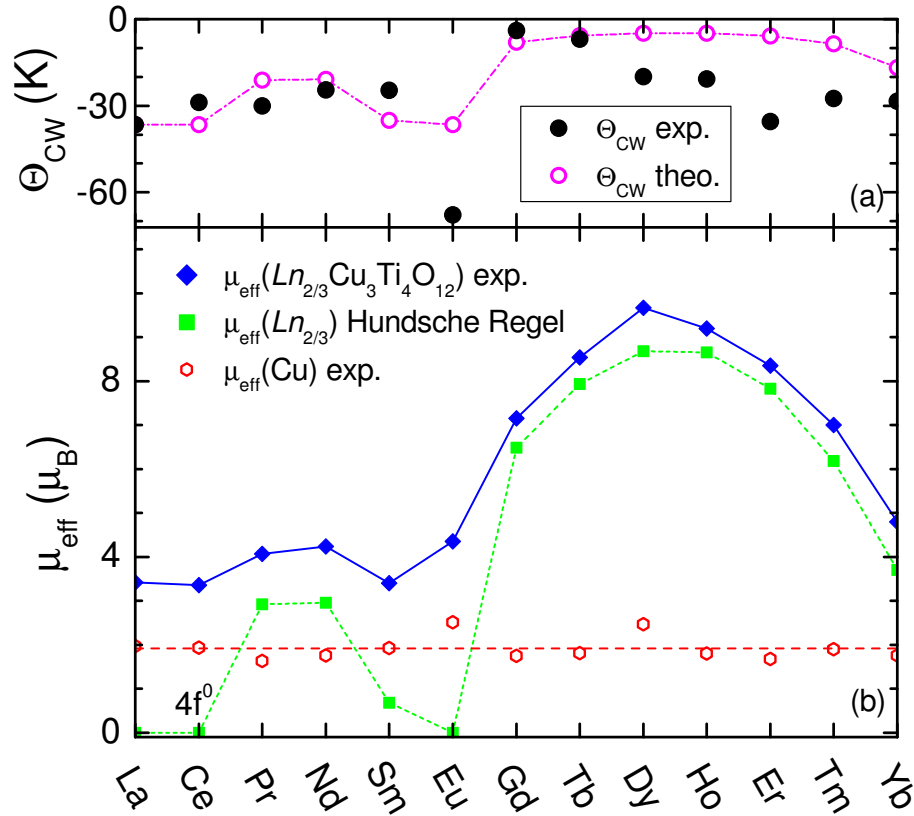


Abbildung 5.30: Nach Sebald *et al.* [157] zeigt (a) die Curie-Weiss-Temperaturen Θ_{CW} der verschiedenen $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Keramiken (geschlossene Kreise), welche aus den Curie-Weiss-Fits bei hohen Temperaturen bestimmt wurden, im Vergleich zu berechneten Curie-Weiss-Temperaturen der Seltenerd-Ionen (offene Kreise) und (b) die effektiven magnetischen Momente (blaue Rauten), welche aus dem Experiment und den dazugehörigen Curie-Weiss Fits ($\mu_{eff}(Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12})$ exp.) ermittelt wurden. Weiterhin sind in (b) die nach den Hund'schen Regeln berechneten Momente ($\mu_{eff}(Ln)$ Hund'sche Regeln) der Ln^{3+} -Ionen mit grünen Rechtecken. Nach Gleichung (5.3) wurde ($\mu_{eff}(Cu)$ exp.) bestimmt, was als rote Kreise dargestellt ist. Der Abzug des paramagnetischen Moments der Lanthanoid-Ionen von dem experimentell ermittelten Wert liefert den Beitrag der Kupferspins. Die rote gestrichelte Linie kennzeichnet den Durchschnittswert dieses effektiven Kupfermoments. Die weiteren Linien dienen der Übersichtlichkeit.

Im Fall von $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ mit einem unmagnetischen Ln^{3+} -Ion ist nur ein magnetisches Untergitter vorhanden. Aus dem Curie-Weiss-Fit ergibt sich $\Theta_{CW} = -\lambda_{AA}C_A = 37,0$ K, ein Wert, welcher Θ_{CW} von $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ähnelt (siehe Tabelle 5.2). Hieraus lässt sich mit der Curiekonstante der Kupferspins die Wechselwirkungskonstante λ_{AA} berechnen. Mit diesen Parametern der $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Verbindung für das A-Untergitter werden die Curie-Weiss-Temperaturen der $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Keramiken berechnet, wobei die Curiekonstanten C_B aus dem effektiven Moment $\mu_{eff}(Ln)$ (siehe Abbildung 5.30 (b)) bestimmt werden. Der Verlauf der berechneten Curie-Weiss-Temperaturen ist mit den offenen Kreisen (Linie dient der Übersichtlichkeit) in Abbildung 5.30 (a) dargestellt. Es lässt sich eine ausreichende Übereinstimmung von experimentellen zu den theore-

tischen Werten bis auf $\text{Eu}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ und den schweren Seltenerd-Ionen erkennen. Im Falle der schweren Lanthanoid-Ionen scheint die Kopplung zwischen den Spins der seltenen Erden und dem Kupfersystem nicht mehr vernachlässigbar klein ($\lambda_{\text{AB}} \neq 0$).

Diese detaillierte Betrachtung der magnetischen Struktur der $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramiken lässt allerdings auch den Schluss zu, dass durch die Substitution von Lanthanoid-Ionen auf den A-Platz in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ keine zusätzliche oder verstärkte magnetoelektrische Kopplung zu erwarten ist, da die seltenen Erden weitgehend vom Kupferspinsystem entkoppelt sind.

5.3.3 Dielektrische Spektroskopie

In Abbildung 5.31 ist die temperaturabhängige Dielektrizitätskonstante ϵ' der $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Systeme bei 1,16 kHz³⁵ gezeigt, im Gegensatz zu der Analyse von Subramanian *et al.* [167] der ϵ' bei einer Frequenz (100 kHz) und Raumtemperatur angibt. Für alle Substanzen ist in $\epsilon'(T)$ ein nur geringfügig temperaturabhängiges Plateau bei hohen Temperaturen erkennbar. Hierbei schwankt der Wert für die „große“ bzw. „kolossale“ dielektrische Konstante von $\epsilon'_{\text{groß}} \approx 250$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Ho}$) hin zu $\epsilon'_{\text{kolossal}} \approx 2 \times 10^3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Dy}$). Somit zeigen alle $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben relativ hohe Dielektrizitätskonstanten, wobei einige sogar Werte für $\epsilon' > 1000$ aufweisen und somit das Kriterium für kolossale Dielektrizitätskonstanten erfüllen. Der temperaturabhängige Verlauf sowie die hohen Werte von $\epsilon'(T)$ zeigen deutliche Parallelen zu undotiertem polykristallinem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (siehe Abbildung 5.5). Zudem ist bei abnehmender Temperatur der stufenförmige Abfall in $\epsilon'(T)$ deutlich sichtbar, welcher bei höheren Frequenzen zu höheren Temperaturen hin verschoben ist.

Um diesen Effekt zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.32 die Frequenzabhängigkeit von ϵ' der $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken bei 80 K³⁶ dargestellt. Die in den beiden Abbildungen 5.31 und 5.32 abgebildete dielektrische Antwort spiegelt das für eine Relaxation typische Verhalten wider und kann im Fall von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mit einer Maxwell-Wagner Relaxation erklärt werden. Anhand von $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ wird der Frage nachgegangen, ob in $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Verbindungen MW-Relaxationen auftreten. Die einzelnen Substanzen zeigen in ihrer dielektrischen Antwort signifikante Unterschiede auf. Wie schon erwähnt, erzielen die $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ und Dy die höchsten Werte für ϵ' . Für $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ und $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ schiebt zudem die Relaxationsstufe zu höheren Frequenzen hin (siehe Abbildung 5.32). Nachdem in den Referenzen [143, 144, 198] $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ schon ausführlich behandelt wurde, ist der Fokus im Rahmen dieser Arbeit auf $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ gerichtet.

Der Einschub von Abbildung 5.33 zeigt eine Aufnahme der Probenoberfläche mit dem Elektronenmikroskop von $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Hiermit kann die mittlere Korngröße dieser Keramik auf 2 – 6 μm abgeschätzt werden. Diese Korngrößen sind vergleichbar mit denen der 3 h lang gesinterten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Probe (siehe Tabelle 5.1) [93]. Weiterhin ist in Abbildung 5.33 die temperaturabhängige Dielektrizitätskonstante ϵ' (a) und Leitfähigkeit σ' (b) für verschiedene Frequenzen der $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramik mit aufgebrachtem Goldkontakt abgebildet. Wiederum ist

³⁵Diese Frequenz wurde gewählt, da die Relaxationsstufe aller Substanzen in dem gezeigten Temperaturbereich liegt.

³⁶Diese Temperatur wurde ausgewählt, damit die Stufe in ϵ' bei allen $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben erkennbar ist.

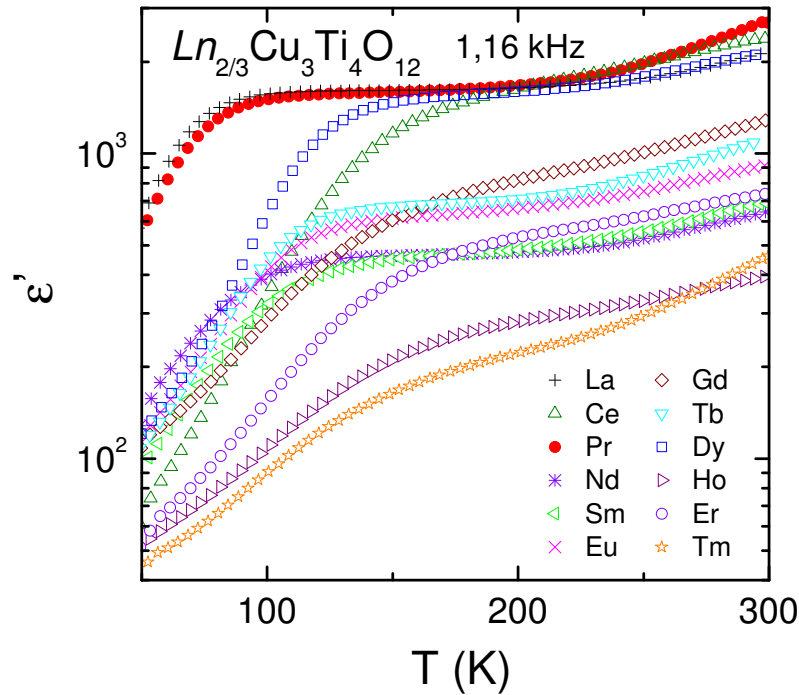


Abbildung 5.31: Temperaturabhängige dielektrische Konstante ϵ' bei 1,16 kHz der untersuchten $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Keramiken. Es wurden Leitsilberkontakte verwendet [156].

in $\epsilon'(T)$ die typische MW-Relaxation, welche frequenzabhängig mit der Temperatur schiebt, zu erkennen. Am Wendepunkt der Stufe in $\epsilon'(T)$ bildet sich, aufgrund des relaxatorischen Mechanismus, ein zugehöriges lokales Maximum in $\sigma'(T)$ ³⁷ aus. Im Vergleich zu $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (siehe beispielsweise Abbildung 5.6) mit $\epsilon'_{\text{intrinsisch}} \approx 85$ ist die intrinsische Dielektrizitätskonstante von $Pr_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ ³⁸ mit $\epsilon'_{\text{intrinsisch}} \approx 65$ kleiner. Das weist auf starke ionische Polarisierbarkeit als Ursache der intrinsischen Dielektrizitätskonstante (siehe Abschnitt 5.1.5) hin, wobei die Reduktion in $\epsilon'_{\text{intrinsisch}}$ im Vergleich zu $CaCu_3Ti_4O_{12}$ auf ein steiferes Phononenspektrum mit einer niedrigeren polaren Gewichtung zurückgeführt werden kann.

Neben den temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften von $Pr_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ liefern die frequenzabhängigen Werte noch weitere wichtige Erkenntnisse. Hierfür sind in Abbildung 5.34 die dielektrische Konstante (a), der dielektrische Verlust (b) und die Leitfähigkeit (c) für ausgewählte Temperaturen in einem breiten Frequenzbereich bis hin zu GHz dargestellt. Besser noch als in der Temperaturabhängigkeit (siehe Abbildung 5.33) ist die MW-Relaxation mit einer deutlichen Stufe in ϵ' , welche stark von der Temperatur abhängt, sowie der zugehörigen Peaks in ϵ'' erkennbar. Zusätzlich tritt bei Raumtemperatur und niedrigen Frequenzen ($\nu < 1$ kHz) ein weiterer Anstieg in $\epsilon'(\nu)$ auf, welcher zu noch höheren Werten mit $\epsilon' \approx 10^4$ führt. Dieser Anstieg deutet auf eine zweite Relaxation hin und ist somit für die Beschreibung der Messdaten mittels Ersatzschaltbild-

³⁷Die Leitfähigkeit σ' ist über Gleichung (2.24) mit dem dielektrischen Verlust ϵ'' verknüpft.

³⁸Diese kann bei hohen Frequenzen und niedrigen Temperaturen abgelesen werden und entspricht dem unteren Plateau der Stufe in ϵ'

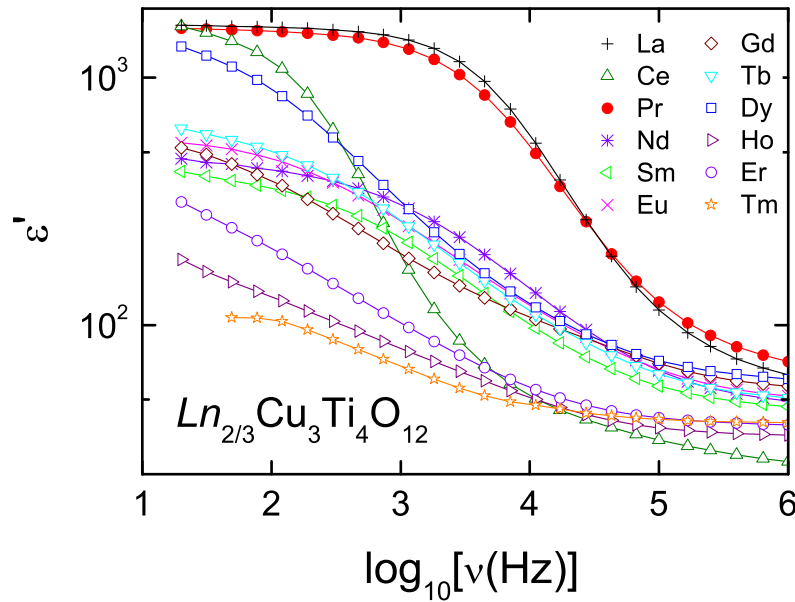


Abbildung 5.32: Frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ' bei 80 K der untersuchten $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken. Es wurden Leitsilberkontakte verwendet. Die Linien dienen der Übersichtlichkeit [155].

analyse zu berücksichtigen. Eine solche zweite Relaxation ist nicht unüblich in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ und wurde schon detailliert in Abschnitt 5.1.3.3 für undotiertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ behandelt.

In Abbildung 5.34 (c) ist das Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Messdaten angegeben, welches auch bei den undotierten Proben zum Einsatz kam (siehe Abbildung 5.8). Hierbei sind zwei verlustbehaftete Kondensatoren in Serie zu einem Element, welches den Bulk beschreibt, geschaltet. Die zwei RC-Elemente für die Beiträge der Grenzflächenpolarisationen liefern eine gute Beschreibung der MW-Relaxationen, wobei für $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ unterhalb von 300 K ein RC-Element für eine Grenzflächenpolarisation in dem betrachteten Frequenzbereich zur Analyse der Messdaten ausreichend ist. Die Linien in Abbildung 5.34 zeigen die Ergebnisse dieser Analysemethode und stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Messdaten. Aus den erhaltenen Parametern bestimmten wir die dc-Leitfähigkeiten (Plateaus bei höheren Frequenzen in $\sigma'(\nu)$), welche in Abbildung 5.33 (b) als gefüllte Kreise markiert sind [156]. Analog zu $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ besteht auch bei $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ kein direkter Zugang zu der dc-Leitfähigkeit des Bulks, da diese bei niedrigen Frequenzen fast im ganzen Temperaturbereich durch die MW-Relaxation überlagert wird. Die Temperaturabhängigkeit von σ_{dc} entspricht in etwa der linken Flanke der Peaks in $\sigma'(T)$ (siehe Abbildung 5.33 (b)). Diese Charakteristik und auch das temperaturabhängige Verhalten von σ_{dc} ist dem von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sehr ähnlich, mit der Ausnahme, dass die Absolutwerte von σ_{dc} um einen Faktor von ca. 10 kleiner sind. Diesem Ansatz folgend, ist auch der intrinsische dielektrische Verlust von $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ geringer als in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, was für die Anwendbarkeit als kapazitives Bauelement eine bedeutende Rolle spielt. Allerdings sei hier erwähnt, dass für die technische Applikation bei Raumtemperatur die Leitfähigkeit trotzdem noch reduziert werden muss.

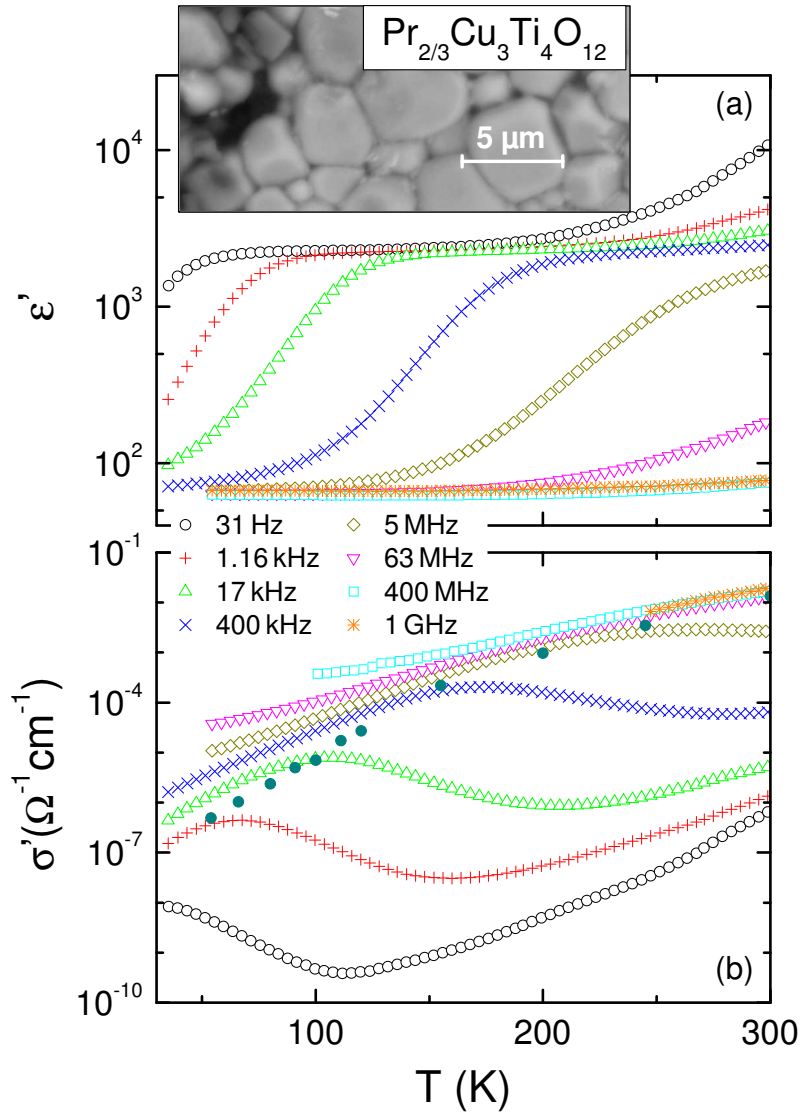


Abbildung 5.33: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ' (a) und der Leitfähigkeit σ' (b) für verschiedene Frequenzen der 3 h lang gesinterten $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramik. Die Probe ist mit Gold als Metallkontakt besputtert. Die gefüllten Kreise in (b) zeigen den Verlauf der dc-Leitfähigkeit, welche durch Fits der frequenzabhängigen Spektren (siehe Abbildung 5.34) bestimmt wurde. Anhand des Einschubs, der ein Bild aufgenommen mit dem Elektronenmikroskop zeigt, kann die mittlere Korngröße auf 2-6 μm abgeschätzt werden [156].

Eine weitere wichtige Fragestellung lautet: Ist die Ursache der kolossalen dielektrischen Konstante in $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ die gleiche wie in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$? Hierfür wird der Einschub in Abbildung 5.34 betrachtet, welcher $\epsilon'(\nu)$ die gleichen $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramik, jedoch mit Leitsilber als Metallkontakt abbildet. In Abschnitt 5.1.4.2 wurde detailliert erklärt, dass die kolossale dielektrische Konstante von undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ allein durch die Wahl der Metallisierung (gesputtertes Gold oder Leitsilber) um einen Faktor von 10 variiert werden kann. Dies ist ein star-

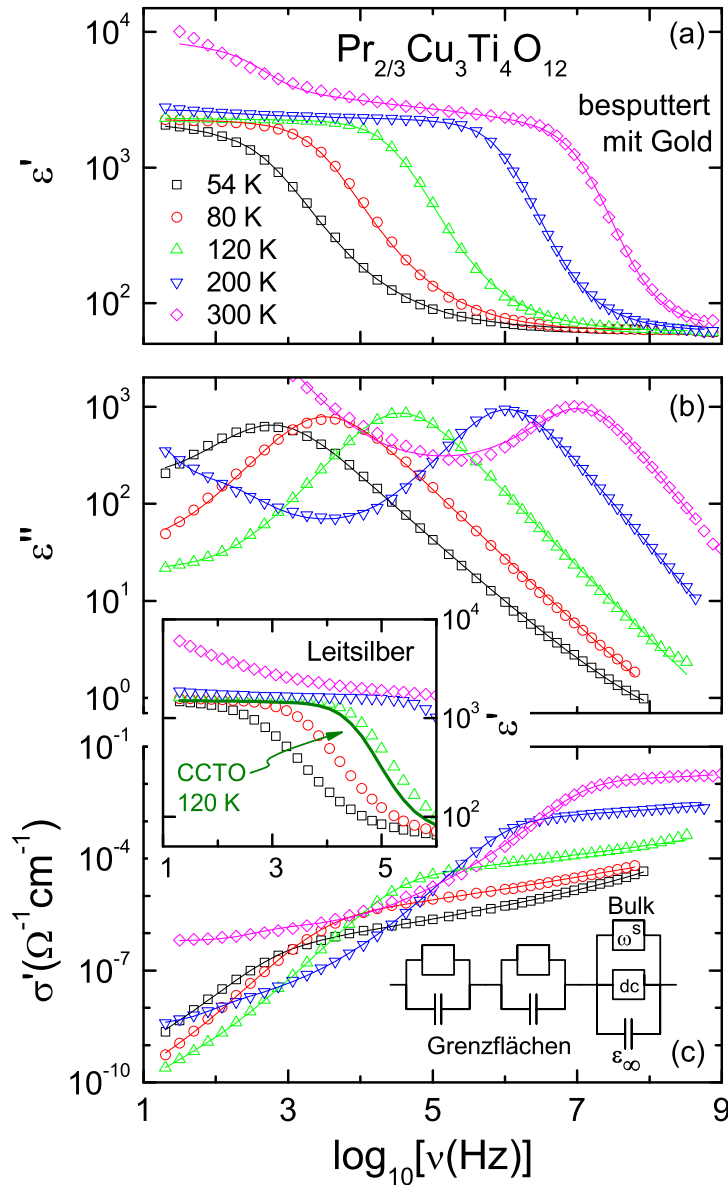


Abbildung 5.34: Frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ' (a), dielektrischer Verlust ϵ'' (b) und Leitfähigkeit σ' (c) der 3 h gesinterten $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramik bei ausgewählten Temperaturen. Die Linien repräsentieren die Ergebnisse einer Ersatzschaltbildanalyse auf der Basis des in (c) skizzierten Schaltbildes. Im Einschub ist ϵ' für die gleiche Probe bei gleichen Temperaturen, jedoch mit Leitsilber statt gesputterten Goldkontakten, gezeigt. Zum Vergleich wurde die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante des 3 h gesinterten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristalls (mit Leitsilberkontakten) bei 120 K aus der Publikation von Krohns *et al.* [93] abgebildet [156].

kes Argument für einen zugrunde liegenden SBLC Mechanismus. Allerdings weisen die dielektrischen Eigenschaften der $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramik bei verschiedenen Metallkontakten (Leitsilber und gesputtertes Gold) keinen signifikanten Unterschied z. B. in der dielektrischen Konstante auf (siehe Abbildung 5.34). Somit hat die Wahl des Metallkontaktes im Gegensatz zu vielen Sys-

temen mit kolossalem ϵ' [94, 119, 120, 145] keinen Einfluss auf die dielektrische Antwort von $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Es kann spekuliert werden, ob ein IBLC-Mechanismus (siehe Abschnitt 3.4.2), z. B. leitfähige Körner und isolierenden Korngrenzen, für die kolossale dielektrische Konstante in $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ausschlaggebend ist. Folgendes ist ebenfalls ungeklärt: Resultiert Kornwachstum, wie es für einen IBLC Effekt bei $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [1, 93, 194] angenommen werden kann (siehe Abschnitt 5.1.4.1), in einer Erhöhung von $\epsilon'_{\text{kolossal}}$? Es steht fest, dass im Gegensatz zu $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, durch einen einfachen Sintervorgang kein ausgeprägtes Kornwachstum einsetzt. An dieser Stelle bedarf es weiterer Forschungsbemühungen. Dennoch ist eindeutig erkennbar, dass der Verlauf und die Werte für die dielektrische Konstante $\epsilon'(\nu)$ von $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dem einer vergleichbar präparierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Probe ähneln. Im Einschub der Abbildung 5.34 ist die dielektrische Konstante einer $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramik, welche ähnliche Korngrößen (siehe Aufnahme mit dem Elektronenmikroskop in Abbildung 5.10 für die 3 h lang gesinterte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Probe) aufweist und auch mit Leitsilber kontaktiert wurde, bei 120 K gezeigt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die magnetische Charakterisierung und die dielektrische Spektroskopie an mit Lanthanoiden substituierten $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken einige interessante Aspekte aufzeigen. Die magnetische Struktur kann beispielsweise gut mit zwei magnetischen Untergittern simuliert werden, wobei eines das Kupfersystem mit einem antiferromagnetischen Übergang bei 25 K und ein weiteres die annähernd entkoppelten Seltenerd-Ionen beschreibt. Die Substitution eines magnetischen Ions auf dem Kalziumplatz von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ erzielte keine für eine mögliche magnetokapazitive Kopplung signifikante Veränderung. Daher ist das Hauptaugenmerk auf die dielektrischen Eigenschaften der $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken gerichtet, welche bisher nur spärlich analysiert wurden. In diesen Systemen konnten wir hohe und auch kolossale dielektrische Konstanten nachweisen [156]. Zwei Verbindungen ($\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ und $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) zeigen sogar ähnliche dielektrische Eigenschaften wie $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, was zu einer detaillierteren Analyse von $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ führte. Im Gegensatz zu $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ist der Ursprung der kolossalen dielektrischen Konstante nicht eindeutig auf einen SBLC Effekt zurückzuführen, so dass auch ein IBLC Mechanismus die dielektrische Antwort prägen kann. Daher ist anzunehmen, dass mit weiterer Optimierung von Syntheseparametern in der großen Klasse der $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken für die Anwendung ähnliche, wenn nicht sogar bessere, dielektrische Eigenschaften generiert werden können als es in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ der Fall ist.

5.4 Dünne $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Filme

Wie bereits in der Einführung dieses Kapitels erwähnt, ist die Herstellung dünner $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Filme für die Anwendbarkeit als Dielektrikum in kapazitiven Bauelementen eine wichtige Aufgabe. Im Folgenden soll daher phänomenologisch auf die dielektrischen Eigenschaften solcher dünnen Filme eingegangen werden, welche im Rahmen des NUOTO Projekts von verschiedenen Projektpartnern zur Verfügung gestellt wurden. Abschnitt 4.4.1 beinhaltet die verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung der Filme. Jede einzelne Präparationsmethode hat dabei ihre Vor-

und Nachteile. Beispielsweise lassen sich mit PLD [40, 164] reine und stöchiometrisch exakte Filme unterschiedlicher Dicke herstellen. Allerdings ist die Wachstumsrate für die Integration in einen Produktionszyklus zu gering, so dass mit PLD hauptsächlich Filme für die Forschung bzw. für Prototypen produziert werden. Dagegen wird mit den Synthesetechniken Sputtern [142] und MOCVD [113, 114] das Ziel verfolgt, dünne Filme mit einer hohen Wachstumsrate in einen Produktionszyklus zu integrieren.

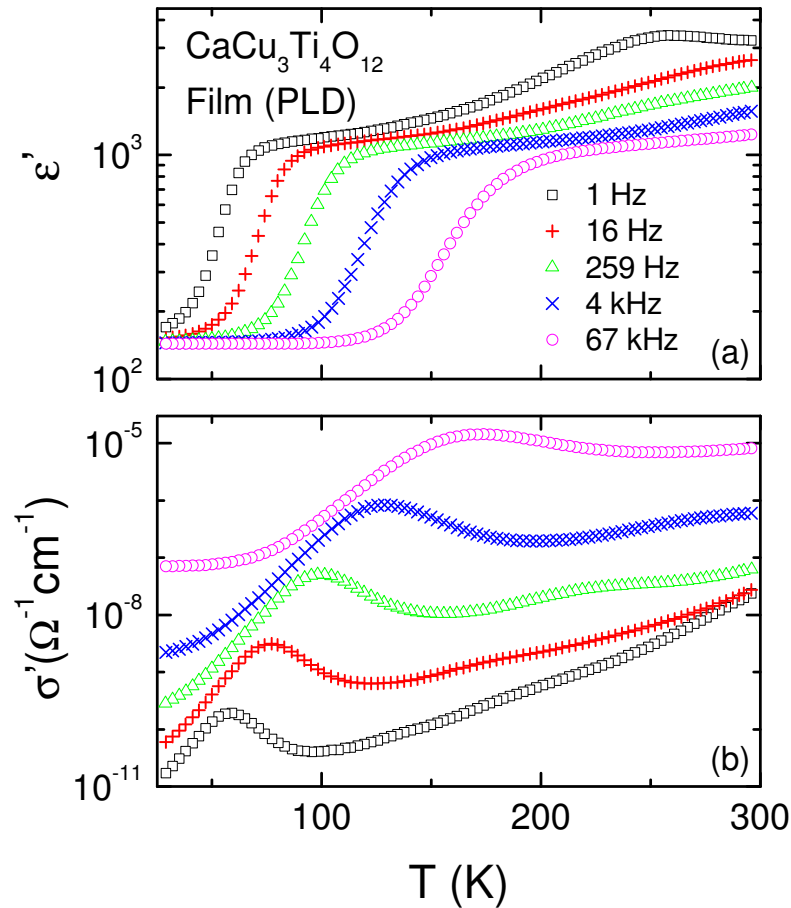


Abbildung 5.35: Temperaturabhängige dielektrische Konstante ϵ' (a) und Leitfähigkeit σ' (b) eines $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Films bei verschiedenen Frequenzen. Die Dicke dieses, mit PLD durch R. Bodeux (Tours University - Laboratoire d'Electrodynamique des Materiaux Avances, France) hergestellten Films, beträgt 400 nm.

Zunächst wird die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften eines durch PLD hergestellten dünnen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Films³⁹ (siehe Abbildung 5.35) diskutiert. Wie schon bei den undotierten Bulk- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben, ist eine Stufe in der dielektrischen Konstante zu erkennen, welche stark von der Frequenz abhängt. Zudem weist die Leitfähigkeit wiederum am Wendepunkt der Stufe in $\epsilon'(T)$ ein lokales Maximum auf. Der Verlauf ist eine typische Signatur für eine MW-Relaxation, welche somit auch bei dünnen Filmen auftritt. Bei tiefen Temperaturen und hohen

³⁹Von der Tours University (LEMA) zur Verfügung gestellt.

Frequenzen, also beispielsweise der 67 kHz-Kurve folgend bei $T < 100$ K, ist die intrinsische Dielektrizitätskonstante mit $\epsilon' \approx 130$ erkennbar. Dagegen dominiert eine Grenzflächenpolarisation die dielektrische Antwort des Systems bei höheren Temperaturen und niedrigeren Frequenzen, also das Plateau in $\epsilon'(T)$ bei ca. 1000. Nach Deng *et al.* [41] entsteht eine dünne isolierende Oberflächenschicht durch die Bildung von Kupferoxid und deren Migration an die Oberfläche [39, 40]. Der darunterliegende nahezu stöchiometrische $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Film verhält sich wie ein p-dotierter Halbleiter (Leitfähigkeitsmechanismen siehe Abschnitt 5.1.3.1). Das Aufbringen von Metallkontakten resultiert in der Ausbildung einer MIS-Diode [41, 93], welche eine Ursache der MW-Relaxation sein kann. Erstaunlicherweise werden somit auch in dünnen Filmen scheinbar kolossale Dielektrizitätskonstanten beobachtet, welche auf einem SBLC Mechanismus basieren.

Eine Möglichkeit zur großtechnischen Herstellung von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Filmen ist das Sputtern. Abbildung 5.36 zeigt frequenzabhängig die dielektrische Konstante (a) und die Leitfähigkeit (b) zweier $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Filme bei Raumtemperatur. Hierbei stellen die blauen Vierecke einen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Film direkt nach dem Sputtern auf ein Silizium-Wafer mit Platin als untere Elektrode und die roten Kreise einen Film dar, welcher anschließend an den Sputterprozess noch getempert wurde. Zunächst kann in beiden Filmen eine Stufe in $\epsilon'(\nu)$ ausgemacht werden, wobei ϵ'_{hoch} der getemperten Probe bis an 1000 heranreicht, dagegen die ungetemperte Probe nur bei niedrigen Frequenzen einen Wert mit $\epsilon' > 100$ erzielt. Am Wendepunkt der Stufe in $\epsilon'(\nu)$ ist in $\sigma'(\nu)$ eine Stufe vorhanden. Somit liegt auch hier eine typische Signatur für eine Relaxation vor, welche abermals auf eine MW-Polarisation zurückgeführt werden kann. Eine deutliche Verminderung der Leitfähigkeit der ungetemperten Probe im Vergleich zur getemperten Probe ist ersichtlich. Nicht nur die Leitfähigkeit der ungetemperten Probe ist geringer, es ist weiterhin ein signifikanter Unterschied in der intrinsischen Dielektrizitätskonstante mit $\epsilon'_{\text{ungetempert}}(1 \text{ MHz}) \approx 30$ zu $\epsilon'_{\text{getempert}}(1 \text{ MHz}) \approx 95$ vorhanden. Dieser Unterschied kann mit einem amorphen Zustand des ungetemperten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Films erklärt werden. Ist ein Kristallgitter nicht gleichmäßig (z. B. amorph), so werden die Phononen und somit die Ionenmoden (siehe Abschnitt 5.1.5) deutlich beeinflusst. Der Tempervorgang erzielt in einem amorphen Zustand, welcher eine höhere Entropie aufweist, eine Ausheilung von Defekten, was in einem geordneten Kristallgitter endet. Durch einen solchen Tempervorgang nähern sich die intrinsischen dielektrischen Eigenschaften denen von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramiken an.

Im Einschub von Abbildung 5.36 ist der Querschnitt, aufgenommen mit einem Elektronenmikroskop, durch einen dünnen ungetemperten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Film gezeigt. Auf einem Silizium-Wafer befindet sich eine etwa 10-30 nm dicke Platinschicht, welche als untere Elektrode fungiert. Auf diese Platinelektrode folgt ein etwa 100-120 nm dicker $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Film, welcher sehr homogen in der Dicke und Zusammensetzung erscheint. Auch bei einer genaueren Untersuchung dieses amorphen Films wurden keine Hinweise auf Korngrenzen entdeckt.

Diese prototypischen Schichten zeigen das Potential von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ als Dielektrikum auf. Allerdings muss an dieser Stelle kritisch die hohe Leitfähigkeit und der damit verbundene dielektrische Verlust erwähnt werden, welcher für eine direkte Anwendung zu hoch ist. Weiterhin ist ϵ' in dem für die Anwendung wichtigen Gigahertzbereich zwar hoch ($\epsilon'_{300 \text{ K}} \approx 100$), aber nicht kolossal ($\epsilon'_{300 \text{ K}} > 1000$). Ein dennoch wichtiger Punkt lässt sich aus den Ergebnissen der

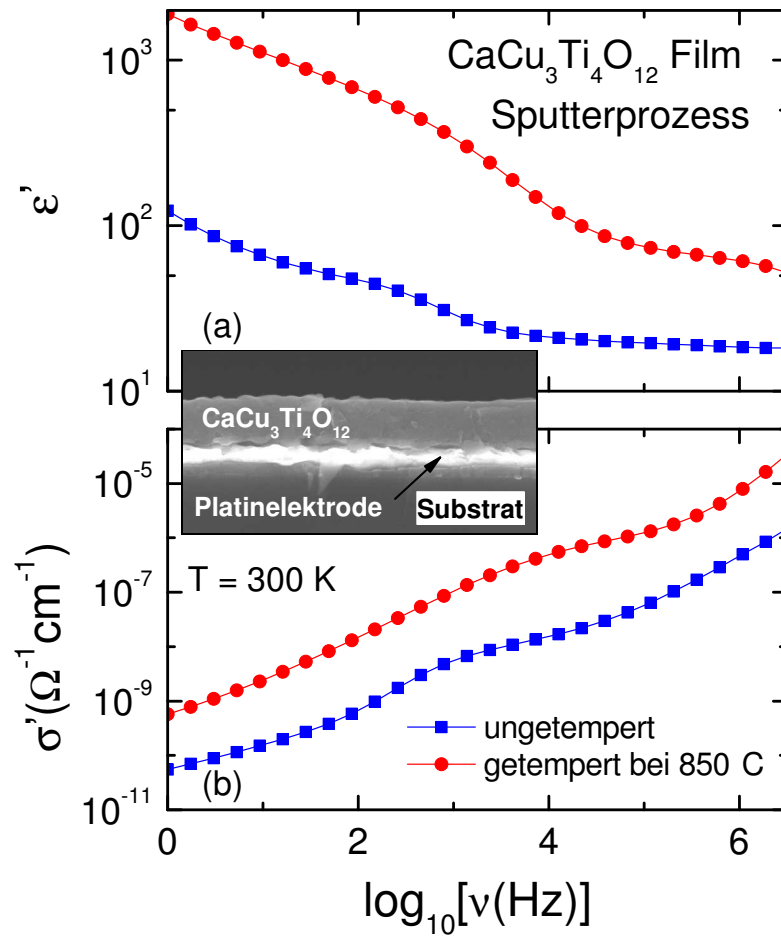


Abbildung 5.36: Frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ' (a) und Leitfähigkeit σ' (b) eines ungetemperten und eines zusätzlich bei 850°C getemperten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Films bei Raumtemperatur. Der Einschub zeigt die Aufnahme des Querschnitts der ungetemperten Probe mit Hilfe eines Elektronenmikroskops (Substrat, Platinelektrode und der $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Film sind markiert). Dieser Film und die Aufnahme mit dem Elektronenmikroskop wurden von STMicroelectronics (Catania, Italy) zur Verfügung gestellt.

gesputterten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Filme ableiten: Durch die Morphologie von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, z. B. der amorphe Zustand, können sowohl die dielektrische Konstante als auch die Leitfähigkeit deutlich beeinflusst werden.

Es gibt einige Ansätze, die dielektrischen Eigenschaften von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Filmen zu verbessern. Dang *et al.* [35] stellt z. B. Hybridfilme (keramisches $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ vermischt mit dem Polymer Polyimide) her. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Vielschichtsystemen ($\text{Pt}/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{SiO}_2/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{Pt}$) nach Fang *et al.* [50]. Folgendes bleibt noch zu klären: Wird neben den dielektrischen Eigenschaften von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ auch das selektive Ätzen verbessert und diese Substanz in einen Produktionszyklus integriert, so stellt dieses Material eine Umwelt verträgliche Alternative für Ferroelektrika mit Bleiverbindungen, wie z. B. Blei-Zirkonat-Titanat, dar.

6 Das System $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$

Auf der Suche nach Materialien mit kolossaler dielektrischer Konstante ist es naheliegend, Systeme zu untersuchen, welche am besten nanoskalige Ordnung intrinsischer Grenzflächen, wie beispielsweise Ladungsordnung, aufweisen. Beeinflusst durch die Entdeckung von Ladungsordnung in Kupferoxid-Supraleitern [25, 175, 176] wurden auch Nickeloxide verstärkt untersucht. Cheong *et al.* [26] und Sachan *et al.* [149] entdeckten auch im halbleitenden Material $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ eine Ladungs-Streifen-Ordnung, welche in vielen folgenden Arbeiten [43, 76, 82, 83, 102, 103, 174, 190] detailliert behandelt wurde.

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ mit $x = \frac{1}{3}$, ein Lochdotierter Isolator [138], weist eine dielektrische Anomalie (kolossale dielektrische Konstante) auf, welche von Park *et al.* [138] mit einem elektronischen Glaszustand basierend auf einer Ladungsinhomogenität erklärt wurde. Von Hücker *et al.* [66] wurde ein Phasendiagramm erstellt, welches die Ausbildung der Ladungsordnung in Abhängigkeit der Sr-Dotierung enthält. Das Einsetzen der Ladungsordnung findet, je nach Dotierung, zwischen 100 K und 200 K statt. Allerdings treten noch weitere Phasenübergänge auf, welche im folgenden Abschnitt 6.1 knapp behandelt werden.

Auch für weitere Strontium-Konzentrationen (neben $x = \frac{1}{3}$) in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ wurden kolossale dielektrische Konstanten in diesem System nachgewiesen [112, 146]. Im Rahmen dieser Arbeit führte ich eine detaillierte dielektrische Charakterisierung eines $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Einkristalls durch. Um dieses Phänomen genauer zu analysieren, wird zunächst auf die interessante Struktur von undotiertem La_2NiO_4 als Referenzsystem eingegangen, bevor sich dem Strontium-dotiertem $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ gewidmet wird.

6.1 Strukturanalyse

Die detaillierte Charakterisierung und Analyse der Struktur von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ zeigt eine Reihe interessanter exotischer Phänomene, wie das Auftreten von Ladungsdichtewellen, das Ordnen von Sauerstoffatomen, welche auf Zwischengitterplätzen sitzen, oder auch die Ausbildung von „Streifenordnung“ von Spins oder Ladungslöchern [79, 127, 128, 170, 172, 173, 175]. Diese Effekte, welche zunächst vor allem in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ beobachtet wurden, können auf eine starke Beeinflussung der Gitterstruktur durch interstitielle Sauerstoffdotierungen zurückgeführt werden. In $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ werden dagegen die Lanthan- durch Strontiumionen substituiert, wobei hier im Folgenden nur der Konzentrationsbereich¹ mit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$ betrachtet wird. Eine einfache Ladungsbilanz dieser Verbindung kann mit La^{3+} , Sr^{2+} und O^{2-} aufgestellt werden. Dabei erhöht sich die for-

¹Bei höheren Konzentrationen wird die Verbindung zu leitfähig und ist daher für die Zielsetzung dieser Arbeit nur bedingt interessant.

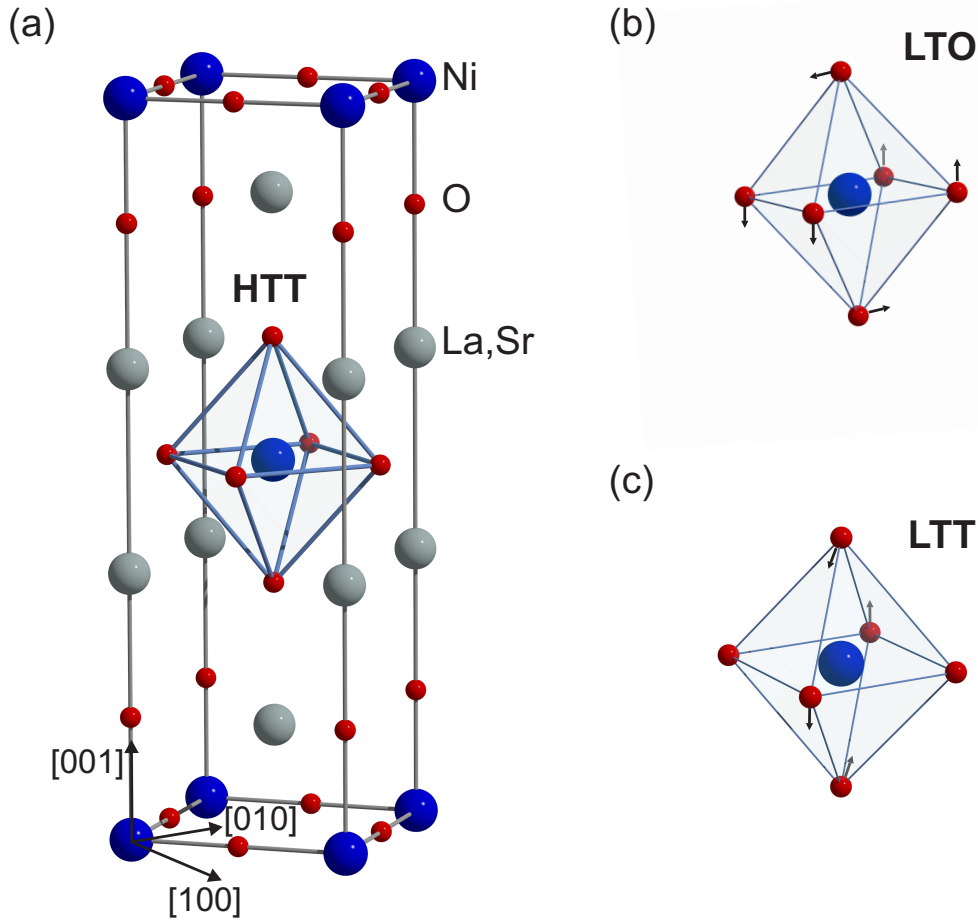


Abbildung 6.1: Kristallstruktur von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ nach Hückler *et al.* [66] dargestellt als (a) Hochtemperatur-tetragonale (HTT) Superzelle ($\sqrt{2}a \times \sqrt{2}b \times c$) mit Nickelionen (blau), Sauerstoffionen (rot) und Lanthanionen (grau), welche teilweise durch Strontiumionen, je nach Dotierungsgrad, substituiert sind (grau). $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ kristallisiert in der HTT-Phase in der K_2NiF_4 -Struktur (Raumgruppe $I4/mmm$) [127, 197]. (b) zeigt die Verkipfung um die $[100]$ -Richtung des Ni-O-Oktaders in der orthorhombischen Tieftemperaturphase (LTO) und (c) die Verkipfung um die $[110]$ -Richtung des Oktaders in der tetragonalen Tieftemperaturphase.

male Oxidationsstufe der Nickelionen von $2+$ in reinem La_2NiO_4 auf $2,36+$ in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ mit $x = \frac{1}{3}$. Somit liegt eine Mischvalenz von Ni^{2+} - und Ni^{3+} -Ionen vor [22], wobei sich auch die magnetischen Momente dieser Nickelionen unterscheiden ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow 3d^8$ und $\text{Ni}^{3+} \rightarrow 3d^7$). Zudem bewirkt die Lochdotierung durch die Sr^{2+} -Ionen auf den Lanthanplätzen in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ eine Stabilisierung der Streifenordnung [66]. Um dies nachzuvollziehen, wird zunächst die Kristallstruktur von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ in Abbildung 6.1 betrachtet.

Ausgehend vom Phasendiagramm nach Hückler *et al.* [66] durchläuft $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ drei² struk-

²Es werden hier die erste und zweite orthorhombische Tieftemperaturphasen als eine angesehen, da diese nach Hückler *et al.* [66] einen Zwischenzustand zur tetragonalen Tieftemperaturphase darstellt und sich von der ersten LTO Phase nur im Grad der Verkipfung unterscheidet.

turelle Phasen: eine tetragonale Hochtemperaturphase (HTT), eine orthogonale Tieftemperaturphase (LTO) und eine tetragonale Tieftemperaturphase (LTT). Bei hohen Temperaturen, also in der HTT-Phase (siehe Abbildung 6.1 (a)), kristallisiert $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ in der K_2NiF_4 -Struktur (Raumgruppe $I4/mmm$) [127]. Das Kristallgitter besteht hierbei aus NiO_2 -Monolagen, welche durch (La,Sr)O-Doppelschichten voneinander getrennt sind. Weiterhin sind alle Nickelionen durch sechs Sauerstoffionen koordiniert und bilden somit ein Netzwerk von eckenverknüpften NiO_6 -Oktaedern. Bei Betrachtung der Ladungsbilanz von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ fällt auf, dass die formale Valenz der NiO_2 -Lagen negativ, dagegen die der (La,Sr)O Doppelschichten positiv ist. Werden entweder mit Sauerstoffionen die Zwischengitterplätze oder mit Sr^{2+} die Lanthanplätze dotiert, so reduziert sich die positive Partialladung der Doppelschichten. Ähnliches gilt für die NiO_2 -Monolagen, deren negative Partialladung durch Elektronenfehlstellen (Löcher) verringert wird. Somit wirkt eine Strontiumdotierung in der HTT-Phase eigentlich doppelt, da dies sowohl in den (La,Sr)O-Schichten, als auch durch $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ die an die Struktur gekoppelte Ladungsseparation reguliert [66].

Bevor der Mechanismus der Ladungsstreifenordnung betrachtet wird, gehe ich noch auf die LTO- und LTT-Phase ein. Mit abnehmender Temperatur geht $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (mit $x \leq 0,2$) in die LTO-Phase über, was in einer leichten Verkipfung³ der NiO_6 -Oktaedern (Raumgruppe $Bmab$) resultiert (siehe Abbildung 6.1 (b)). Ein weiteres Abkühlen lässt die Kristallstruktur in die LTT-Phase (Raumgruppe $P4_2/ncm$) übergehen, wobei der NiO_6 -Oktaeder in $[110]$ -Richtung verkippt wird. Im Gegensatz zur HTT-Phase, in der die NiO_6 -Oktaeder nicht verkippt sind und somit auch die NiO_2 -Ebenen kein kohärentes Verkipfungsmuster aufweisen, sind in der LTO- und der LTT-Phase die NiO_2 -Monolagen aufgrund der Neigung der NiO_6 -Oktaeder nicht mehr parallel zueinander [66].

Nach Cheong *et al.* [26] zeigt $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ mit $0,12 \leq x \leq 0,7$ in einem weiten Konzentrationsbereich Ladungs- und Spinstreifenordnung, welche allerdings mit $x = \frac{1}{3}$ und $x = \frac{1}{2}$ zusätzlich noch kommensurabel zu dem Gitter ist [66, 88]. Die Streifenordnung gebildet aus Ladungsträgern vor einem antiferromagnetischen Hintergrund wurde von Zaanen und Gunnarsson [192] als Grundzustand eines Zweiband-Hamiltonoperators in der Hartree-Fock-Näherung gefunden. Anfangs wurde die Untersuchung solcher Systeme mit Ladungs- und Spinstreifenordnung vor allem durch die intensive Charakterisierung und Analyse von Hochtemperatur-Supraleitern motiviert, welche diesen Mechanismus zeigen. Der isostrukturell zu $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ Hochtemperatur-Supraleiter $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, weist nach Tranquada *et al.* [175] eine schwache strukturelle Verzerrung⁴ aufgrund der Anordnung der Ladungsträger in Streifen auf. In dieser Arbeit von Tranquada *et al.* [175] wurde auch $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ detailliert behandelt und auf die Ordnung der Nickelspins und der Ladungsträgern eingegangen, welche von strukturellen Verzerrung begleitet sind. In Abbildung 6.2 ist die Spin- und Ladungsordnung der NiO_2 -Ebenen (es sind nur die Nickelatome dargestellt) von lochdotiertem La_2NiO_4 gezeigt. Die Lochdotierung, kann wie schon erwähnt, durch mit Strontium substituierte Lanthanionen erfolgen. Die magnetischen Momente der Ni-Atome

³Genauer gesagt, ist dies eine antiferrodistortive Kippung um die $[100]$ -Richtung.

⁴Dies wurde anhand von elastischen Neutronenstreuexperimenten nachgewiesen.

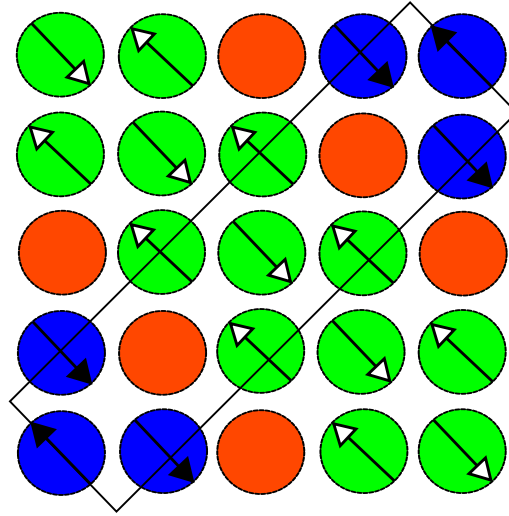


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung nach Tranquada *et al.* [175] der Spin- und Ladungsordnung in der NiO_2 -Ebene von lochdotiertem La_2NiO_4 mit einer Lochdichte von $n_h = \frac{1}{4}$. In dieser Skizze sind nur die Nickelatome abgebildet. Mit den offenen und geschlossenen Pfeilen ist die Orientierung der magnetischen Momente der Nickelatome angezeigt, welche antiparallel zu den nächsten Nachbarn ausgerichtet sind. Die Richtung des Spins wird beim Durchqueren einer Domänengrenze (hier: Ladungsstreifen, hervorgerufen durch die Anordnung der Löcher) um 180° gedreht und es ergeben sich die magnetische Domänen (grüne und blaue gefüllte Kreise). Ein roter gefüllter Kreis kennzeichnet ein Ladungsloch, welches an einem Nickelatom lokalisiert ist. Die magnetische Einheitszelle ist mit dem Rechteck angedeutet.

sind antiferromagnetisch zum nächsten Nachbarn ausgerichtet (gekennzeichnet durch Kreise mit Pfeilen in Abbildung 6.2). Die beobachteten magnetischen Domänen (Kreise mit Pfeilen), welche um 180° zueinander gedreht sind, werden durch an Nickelatomen lokalisierte Ladungslöcher (Kreise ohne Pfeile in Abbildung 6.2) separiert, welche ihrerseits in Streifen geordnet sind. Diese Streifen agieren hier als Domänenwand. Allerdings soll im Folgenden nur auf die Ladungsordnung eingegangen werden, welche in ihrer zweidimensionalen Modulation die halbe Periodizität zu der Spinordnung aufweist. Für einen experimentellen Zugang zu dieser Ladungsordnung, welche nicht mit Neutronendiffraktion beobachtet werden kann, wurde von Tranquada *et al.* [173] die Modulation der Atompositionen gemessen, welche mit der Modulation der Ladungen – also einer Ladungsdichtewelle – verknüpft ist. Daraus folgt, dass die Positionen der Nickel- und Sauerstoffatome in den NiO_2 -Ebenen sinusförmig und senkrecht zur Richtung der Streifen moduliert sind.

Die Ausbildung der Ladungsstreifenordnung ist stark von Temperatur und Lochdotierung abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Einkristall analysiert, welcher eine eher geringe ($x = \frac{1}{8}$) Strontiumdotierung aufweist. Zudem wurde die Sauerstoffstöchiometrie von H. B. Brom⁵ zu 4,005-4,010 bestimmt. Im Phasendiagramm von Hücker *et al.* [66] durchläuft ein $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ -Kristall mit perfekter Sauerstoffstöchiometrie (d. h. O_4) mit $x = \frac{1}{8}$ ungefähr bei

⁵University of Amsterdam, Netherlands.

Raumtemperatur einen Phasenübergang von der HTT- in die LTO-Phase und bei ca. 80 K einen Phasenübergang von der LTO-Phase in die LTT-Phase. Allerdings liegen keine genauen Daten zu einer Temperatur vor, bei der Ladungsordnung mit dieser Strontium- und Sauerstoffdotierung auftritt. Das Einsetzen von Ladungsordnung wurde in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ mit $x = \frac{1}{3}$ ungefähr zu $T = 230$ K bestimmt [26, 66, 76, 88, 149, 153].

Im Folgenden liegt der Fokus auf den dielektrischen Eigenschaften des $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Einkristalls. Es sei jedoch erwähnt, dass in einem weiten Sr-Dotierungsbereich nicht nur die Ladungsordnung von hohem Interesse ist, sondern auch die magnetische Ordnung, auf welche im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer eingegangen wird. Zudem gibt es nach Thanh und Hong [169] Hinweise auf eine mögliche Kopplung von elektrischen und magnetischen Eigenschaften, was eine intensivere Analyse erfordern würde.

6.2 Dielektrische Spektroskopie

Abbildung 6.3 zeigt nach Krohns *et al.* [95] die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante ϵ' und der Leitfähigkeit σ' des $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ Einkristalls für zwei verschiedene Metallkontakte. Hierbei sind Abbildung 6.3 (a) und (b) die Ergebnisse mit Leitsilberkontakten und in Abbildung 6.3 (c) und (d) jene mit Goldkontakten, welche nach der Entfernung der Leitsilberkontakte aufgesputtert wurden, aufgetragen. In beiden Fällen ist eine deutliche Stufe in $\epsilon'(T)$ von einem relativ niedrigen Wert mit $\epsilon' \approx 300 - 600$ auf eine kolossale Dielektrizitätskonstante, welche bei verwendeten Leitsilberkontakten mindestens $\epsilon' = 1,7 \times 10^4$, bei Goldkontakten sogar noch höher ist ($\epsilon' \approx 4 \times 10^5$), vorhanden. Die Relaxationsstufe schiebt, analog zu dem beobachteten Verhalten in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (siehe Abschnitt 5.1.3.1 Abbildung 5.6), mit zunehmender Frequenz zu höheren Temperaturen. Die Wendepunkte dieser Stufen in $\epsilon'(T)$ sind in $\sigma'(T)$ (siehe Abbildung 6.3 (b) und (d)) begleitet von lokalen Maxima, was typische Signaturen für Relaxationsprozesse sind. Schon hier ist ein $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -ähnliches Verhalten der dielektrischen Eigenschaften ersichtlich. Allerdings ist ein Hauptunterschied, dass die Relaxationsstufe des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls (vgl. Abbildung 5.6), bei Betrachtung der 1 MHz-Kurve, ungefähr bei 200 K einsetzt, dagegen wird sie in $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ bei weitaus kleineren Temperaturen mit ungefähr 60 K (siehe Abbildung 6.3 (a) und (c)) beobachtet. Letztendlich besteht darin der große Vorteil von $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ gegenüber $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, da dieses Verhalten auf einen wesentlich ausgeprägteren Temperaturbereich mit konstantem und kolossalem ϵ' in $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ hindeutet.

In Abbildung 6.3 (a) ist ϵ' mit verwendeten Leitsilberkontakten aufgetragen. Eine weitere verbreiterte Relaxationsstufe ist deutlich erkennbar (z. B. 1 MHz-Kurve bei ca. 150 K), welche zu einer noch höheren dielektrischen Konstante ($\epsilon' \approx 5 \times 10^4$) führt. Diese zweite Relaxationsstufe lässt sich auch in $\epsilon'(T)$ der Probe mit aufgesputterten Goldkontakten (siehe Abbildung 6.3 (c)) vermuten, da bei tiefen Temperaturen (ca. 50 K – 75 K) im Anstieg der „Haupt“-Relaxationsstufe eine Änderung der Steigung beobachtet wird. Es scheint somit, dass eine schwächere Relaxation, deren Verlauf mit den durchgezogenen Linien in Abbildung 6.3 (c) angedeutet ist, von der wesentlich stärkeren Hauptrelaxation überlagert wird. Interessanterweise stimmt der abgeschätz-

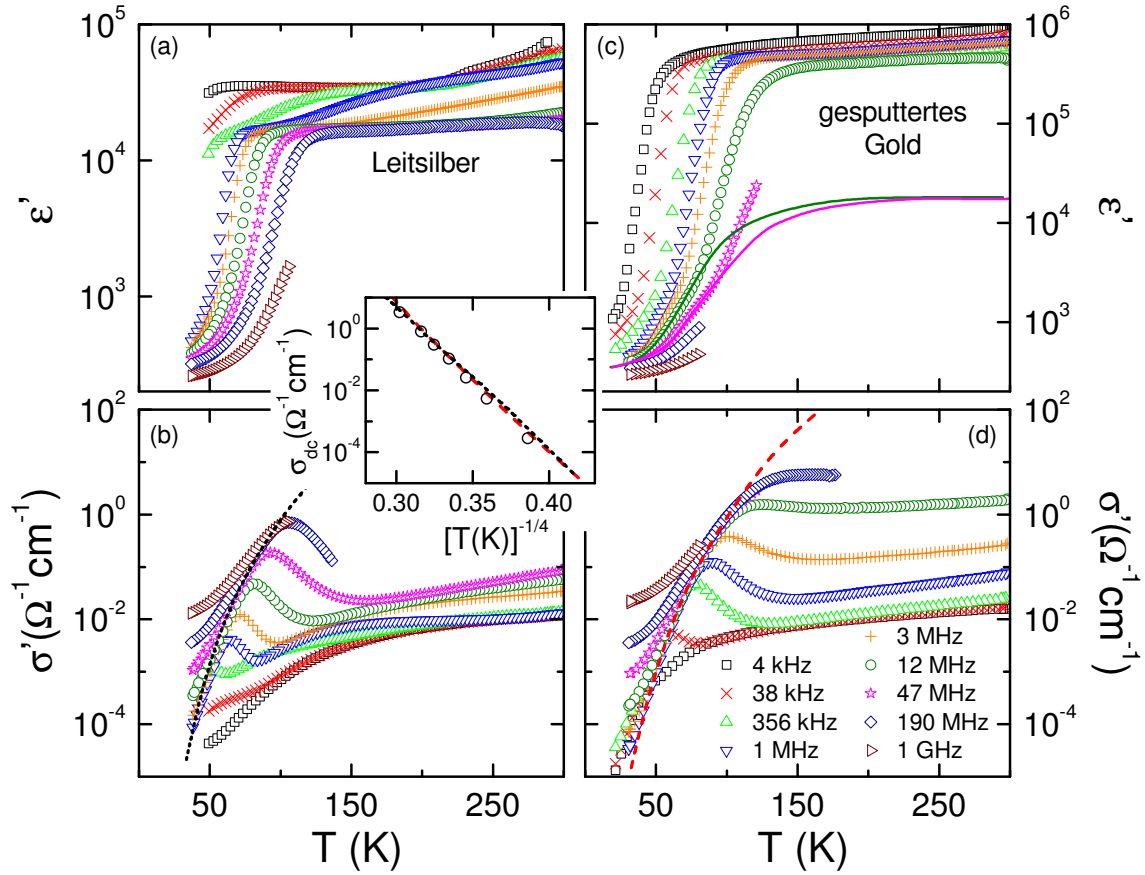


Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante ϵ' [(a) und (c)] und der Leitfähigkeit σ' [(b) und (d)] des $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Einkristalls bei verschiedenen Frequenzen. Hierbei entsprechen [(a) und (b)] den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie bei Verwendung von Leitsilber als Metallkontakt, dagegen [(c) und (d)] denen der Messung mit gesputterten Goldkontakten. Die Linien in (c) weisen auf eine zweite Relaxation hin, welche durch eine starke MW-Relaxation überlagert ist. Mit den gestrichelten Linien in [(b) und (d)] ist der Verlauf der dc-Leitfähigkeit des Bulks markiert. Im Einschub sind diese Linien in einer VRH-Auftragung gezeigt (wiederum gestrichelte Linien) und mit Ergebnissen für σ_{dc} aus Fits der Frequenzabhängigkeit (siehe Abbildung 6.4) verglichen [95].

te Verlauf in $\epsilon'(T)$ gut mit der ersten Relaxation, welche in der Leitsilbermessung beobachtet wurde, überein. Wie schon in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [92, 93, 120], beeinflusst die Wahl des Metalls zur Kontaktierung der Probe die dielektrischen Eigenschaften eindeutig, wobei gerade die Höhe der kolossalen dielektrischen Konstante von dieser Wahl abhängt. Dieses Verhalten kann nicht mit einem intrinsischen Mechanismus erklärt werden. Dies impliziert auch für $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ ein Vorhandensein eines SBLC Mechanismus (siehe Abschnitt 5.1.4.2). Allerdings scheint die erste (siehe Abbildung 6.3 (a)) und die überlagerte (siehe Abbildung 6.3 (c)) Relaxation von der Wahl des Metallkontaktes unbeeinflusst zu sein.

Neben den dielektrischen Konstanten ist auch die Betrachtung der dc-Leitfähigkeiten σ_{dc} , welche mit den gestrichelten Linien in den Abbildungen 6.3 (b) und 6.3 (d) der Messungen mit den

unterschiedlichen Metallkontakten abgeschätzt ist, interessant. Die Abweichungen der Leitfähigkeit σ' von diesen Linien bei niedrigen Temperaturen und hohen Frequenzen weisen auf einen frequenzabhängigen Anstieg von σ' aufgrund von Hüpfleitung hin (siehe Abschnitt 2.1.5). Im Einschub der Abbildung 6.3 sind $\sigma_{\text{dc}}(T)$ der beiden Messungen, welche, wie es für die intrinsische Leitfähigkeit erwartet wird, nahezu identisch sind, logarithmisch gegen $T^{-\frac{1}{4}}$ aufgetragen. In dieser Darstellung ist der Verlauf von $\sigma_{\text{dc}}(T)$ linear und deutet somit für die Leitfähigkeit mit $\sigma_{\text{dc}}(T) \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right]$ auf ein dreidimensionales VRH-Verhalten [135] hin (siehe Abschnitt 2.1.5). Im VRH-Modell weist die Leitfähigkeit mit $\sigma' = \sigma_{\text{dc}} + \sigma_0 \omega^s$ ($s < 1$) eine Frequenzabhängigkeit auf, was konsistent mit den oben erwähnten Abweichungen der intrinsischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen und hohen Frequenzen ist. Über die Kramers-Kronig Relation sind $\sigma'(\nu)$ und $\epsilon'(\nu)$ miteinander verknüpft, wodurch das frequenzabhängige σ' die intrinsische Dielektrizitätskonstante beeinflusst. Auf diese Auswirkungen wird im Folgenden noch detaillierter eingegangen. Zusätzlich, angedeutet durch die offenen Kreise im Einschub der Abbildung 6.3, ist für verschiedene Temperaturen σ_{dc} aus der Ersatzschaltbildanalyse (vgl. Abbildung 6.4), welche im Folgenden noch detaillierter behandelt wird, gezeigt. Diese aus den Fits erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit dem für $\sigma'(T)$ abgeschätzten dc-Verhalten überein.

Eine eindeutige Zuweisung der beobachteten Relaxation zu den erwähnten strukturellen Phasenübergängen ist nicht möglich. Die dielektrische Spektroskopie wurde in einem Temperaturbereich von 300 K bis 30 K durchgeführt und somit ist auch keine Signatur für den $\text{HTT} \rightarrow \text{LTO}$ Phasenübergang, welcher in etwa bei Raumtemperatur stattfindet, in den hier gezeigten Spektren sichtbar. Zudem ist am Phasenübergang von der LTO in die LTT Phase keine Anomalie in den dielektrischen Eigenschaften erkennbar.

Für eine genauere Analyse (inklusive der Beschreibung mit einem Ersatzschaltkreis) der dielektrischen Eigenschaften wird die Frequenzabhängigkeit dieser Eigenschaften betrachtet [94]. In Abbildung 6.4 (a) ist die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante des $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Einkristalls mit Leitsilberkontakten für verschiedene Temperaturen gezeigt. Diese Abbildung stellt eines der Schlüsselergebnisse dieser Arbeit dar. Folgend der 300 K-Kurve, weist der $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$, im Gegensatz zu $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (siehe Einschub der Abbildung 6.4), eine kolossale dielektrische Konstante bis zur höchsten untersuchten Frequenz (430 MHz)⁶ mit $\epsilon' > 10^4$ auf. Es kann angenommen werden, dass die Relaxation, d. h. die Stufe von der kolossalen dielektrischen Konstante auf moderate intrinsische Werte des $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ Einkristalls, bei 300 K erst bei Frequenzen im GHz-Bereich auftritt. Bei der Betrachtung und der Beschreibung der Extrapolation der Relaxationszeit τ in verschiedenen Modellen in Abbildung 6.5 wird hierauf noch detaillierter eingegangen. Wie auch immer, allein die Tatsache, dass bei der 150 K-Kurve die Relaxationsstufe noch nicht in dem in Abbildung 6.4 (a) gezeigten Frequenzbereich von 1 Hz – 1 GHz (also neun Frequenzdekaden) auftritt, lässt die Vermutung zu, bei Raumtemperatur für den $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Kristall eine kolossale dielektrische Konstante bis weit in den GHz-Bereich zu finden.

Für eine quantitative Analyse wurden $\epsilon'(\nu)$ und $\sigma'(\nu)$ aus Abbildung 6.4 mit einem Ersatz-

⁶Eine Messung zu höheren Frequenzen war mit der Hochfrequenztechnik (siehe Abschnitt 4.1.1) aufgrund des Auflösungslimits des verwendeten Geräts nicht möglich.

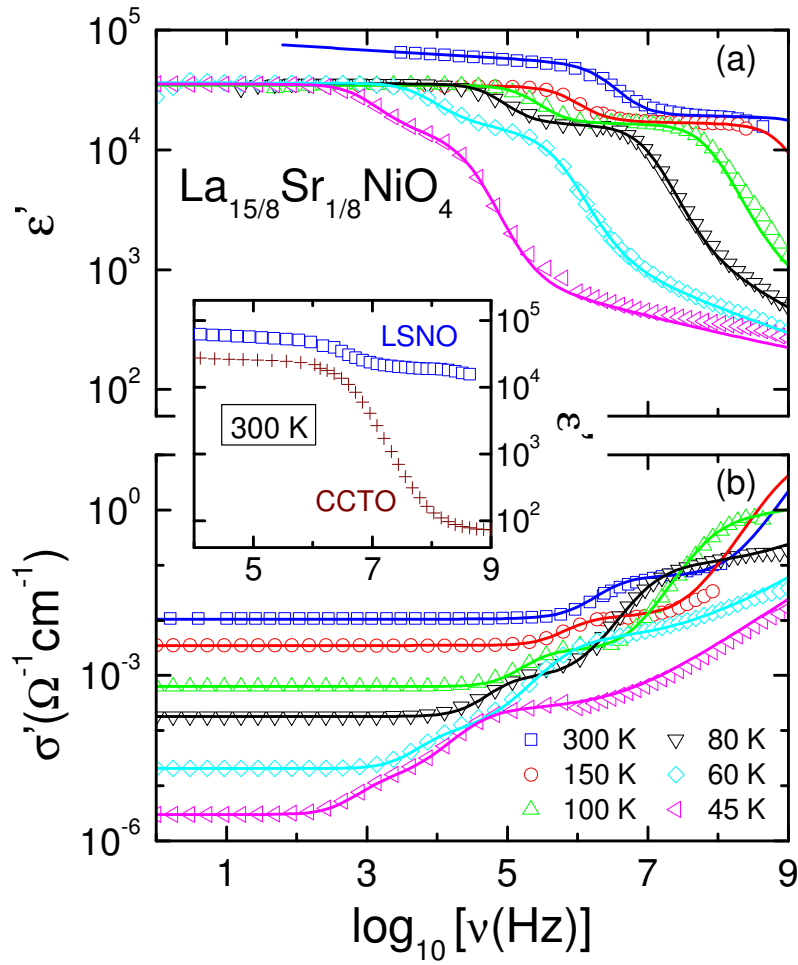


Abbildung 6.4: Frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ' und Leitfähigkeit σ' des $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Einkristalls bei verschiedenen Temperaturen. Die Linien sind hierbei die Ergebnisse einer Ersatzschaltbildanalyse (für Details siehe Abschnitt 2.1.6). Im Einschub ist der Vergleich der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten bei 300 K von $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ und $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (aus Abbildung 5.8) gezeigt [94].

schaltbild gefittet (siehe Abschnitt 2.1.6), welches auch schon für $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (siehe Abbildung 5.8) verwendet wurde. Diese Beschreibung, welche eine rein phänomenologische Betrachtung der Relaxationen darstellt, basiert, wie schon für $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, auf einer MW-Relaxation als Ursache der kolossalen dielektrischen Konstante. Das Ersatzschaltbild besteht aus zwei RC-Gliedern für die MW-Relaxationen, welche in Serie zu einem Schaltkreis für die Beschreibung der intrinsischen Eigenschaften der Bulk-Probe angeordnet sind. Nachdem die Bulk-Leitfähigkeit eine Frequenzabhängigkeit aufweist, wird zusätzlich ein frequenzabhängiger Widerstand, welcher das UDR-Verhalten simuliert, mit einbezogen. Gerade bei der 45 K-Kurve oberhalb von ca. 1 MHz in Abbildung 6.4 (a) ist die Notwendigkeit für die Berücksichtigung eines solchen σ_{ac} , welches via Kramers-Kronig Relation den Anstieg der intrinsischen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{\text{intrinsisch}} \approx 300 \Rightarrow 600$) beschreibt, offensichtlich. Das Ergebnis der Ersatzschaltbildanalyse der

einzelnen Spektren ist in Abbildung 6.4 mit den durchgezogenen Linien dargestellt, welche mit dem Verlauf der Messdaten sehr gut übereinstimmen.

Ein weiterer interessanter Aspekt des $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Einkristalls ist die hohe intrinsische Dielektrizitätskonstante. Durch die frequenzabhängige Bulk-Leitfähigkeit (siehe z. B. $\sigma'_{45\text{ K}}(\nu)$ mit $\nu > 1\text{ MHz}$ in Abbildung 6.4 (b)) weist die in Abbildung 6.4 (a) als $\epsilon_{\text{intrinsisch}}$ bezeichnete rechte Flanke der Hauptrelaxation einen Anstieg auf und ist zudem mit $\epsilon' \approx 300$ außergewöhnlich hoch. Das UDR-Verhalten äußert sich mit $\epsilon'_{\text{UDR}} \propto \nu^{s-1}$ ($s < 1$) und ist in Abbildung 6.6 mit der strichpunktierten Linie angedeutet. Im Gegensatz zu $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ zeigt beispielsweise $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (siehe Abbildung 5.8 und Einschub der Abbildung 6.4) nur ein intrinsisches ϵ' mit ungefähr 85. Somit tritt in $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ das UDR-Verhalten deutlich stärker hervor als in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

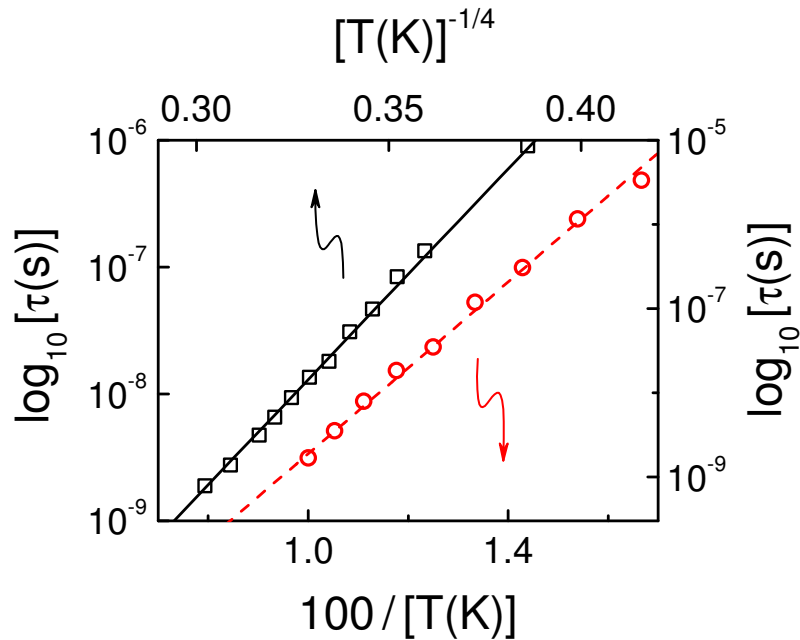


Abbildung 6.5: Arrhenius- (untere Abszisse) und VRH-Auftragung (obere Abszisse) der charakteristischen Relaxationszeiten τ der Hauptrelaxation, welche sich aus den Parametern der Ersatzschaltbildanalyse (in Abbildung 6.4 gezeigt) ergeben [94]. Die durchgezogene Linie ist ein linearer Fit der Daten in der VRH-Auftragung, die gestrichelte Linie ein linearer Fit in der Arrhenius-Darstellung [95].

Bis zu welcher Frequenz lässt sich bei Raumtemperatur eine kolossale Dielektrizitätskonstante des $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Einkristalls beobachten? Um dieser Fragestellung nachzugehen, wird die charakteristische Relaxationszeit $\tau(T)$ der Hauptrelaxation betrachtet, welche mit einer MW-Polarisation erklärt werden kann. Dieses τ lässt sich im verwendeten Ersatzschaltbild⁷ zur Beschreibung der Daten zu $\tau \approx R_b C_i$ abschätzen⁸. Abbildung 6.5 zeigt das für einige Temperaturen aus den Fitparametern berechnete $\tau(T)$ in zwei Auftragungen gezeigt. Die schwarzen vierecki-

⁷Hierbei ist R_b der Bulk-Widerstand und C_i die Kapazität der isolierenden Schicht.

⁸Für diese Abschätzung kommen zwei Annahmen zum Tragen: erstens $R_b \ll R_i$ und zweitens $C_b \ll C_i$. Eine genaue Berechnung für τ eines Ersatzschaltbildes bestehend aus zwei RC-Gliedern befindet sich im Anhang A.1.

gen Symbole geben den Verlauf von $\tau(T)$ in einer Arrheniusdarstellung wieder, d. h. ein thermisch aktivierter Leitfähigkeitsprozess wird zugrunde gelegt. Dagegen stellen die roten Kreise eine $T^{-1/4}$ -Abhängigkeit – entspricht der VRH-Repräsentation – von $\tau(T)$ dar. Die Linien sind jeweils lineare Fits (logarithmische Ordinate), wobei der lineare Fit in der VRH-Darstellung die Daten besser beschreibt. Dies ist auch nicht verwunderlich, da die Temperaturabhängigkeit von τ maßgeblich von der temperaturabhängigen Bulk-Leitfähigkeit ($R_b \propto \frac{1}{\sigma_{dc}}$) des $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Einkristalls beeinflusst wird, welche ihrerseits einem dreidimensionalen VRH-Verhalten folgt. Die Extrapolation der Relaxationszeiten auf 300 K in beiden Modellen führt zu folgenden Relaxationszeiten: $\tau_{\text{Arrhenius}} = 1,3 \times 10^{-11}$ s und $\tau_{\text{VRH}} = 1,0 \times 10^{-12}$ s. Die dazu korrespondierenden Frequenzen sind mit $\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$ in der Arrheniusauftragung 12 GHz und im VRH-Modell 160 GHz. Beide Modelle weisen somit auf eine kolossale dielektrische Konstante für $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ hin, welche bei Raumtemperatur bis weit in den GHz-Bereich besteht. Dies rückt $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ auch in den Fokus technischer Innovationen, um dieses Material, z. B. als Dielektrikum in integrierten Schaltungen, anzuwenden [96].

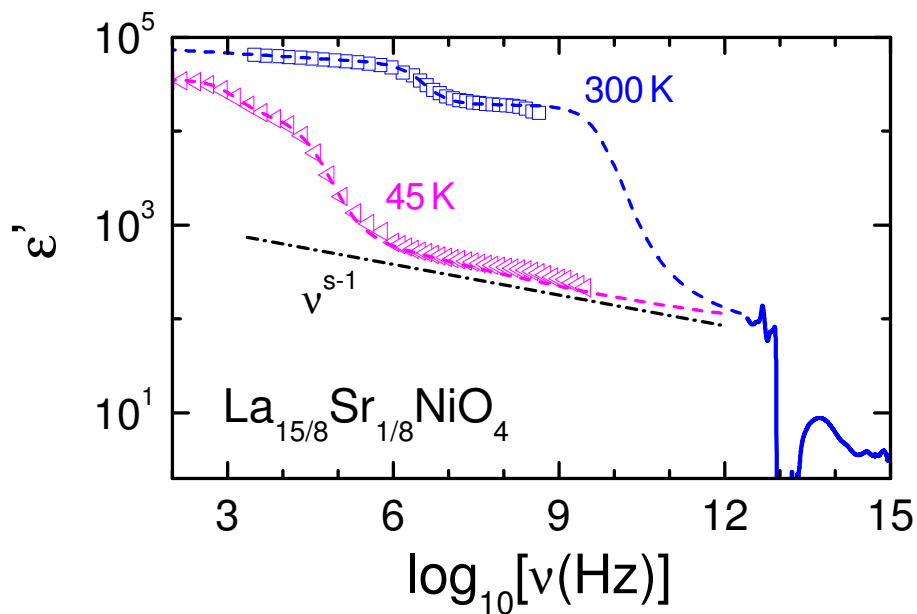


Abbildung 6.6: Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Konstante ϵ' , welche mittels dielektrischer und optischer Spektroskopie ermittelt wurde. Die Messwerte der dielektrischen Spektra sind als Symbole (für zwei Temperaturen), das Ergebnis der IR-Messung (für Raumtemperatur) als durchgezogene Linien gezeigt. Die gestrichelten Linien sind die gleichen Fits wie in Abbildung 6.4 (a), wobei diese bis in den IR-Bereich extrapoliert wurden. Dabei wurde für die Relaxationszeit τ der 300 K-Kurve ein Arrheniusverhalten zugrunde gelegt (aus der linearen Extrapolation von τ in Abbildung 6.5). Die strichpunktierte Linie kennzeichnet das UDR-Verhalten von ϵ' [94].

Abbildung 6.6 zeigt ein kombiniertes frequenzabhängiges Spektrum für ϵ' aus den Ergebnissen der dielektrischen (bei zwei Temperaturen) und optischen Spektroskopie⁹ (nur Raumtemperatur).

⁹Durchgeführt von Ch. Kant, Universität Augsburg.

Die optischen Eigenschaften wurden schon von Yamanouchi *et al.* [190] und Katsufuji *et al.* [82] detailliert analysiert und werden daher im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer behandelt. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, dass, analog zu der optischen Spektroskopie von Kant *et al.* [81] an $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (siehe auch Abschnitt 5.1.5), relativ starke Phononenresonanzen im THz-Bereich existieren. Dies deutet auf eine hohe ionische Polarisierbarkeit hin und resultiert in einer „statischen“ Dielektrizitätskonstante¹⁰ von ungefähr 90. Diese ist vergleichbar mit der „statischen“ Dielektrizitätskonstante von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\epsilon_{\text{statisch}} \approx 85$) [81]. Der Anstieg der intrinsischen „statischen“ Dielektrizitätskonstante in $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ von 90 auf 300 – 600 im MHz – GHz Bereich liegt an dem schon erwähnten Einfluss der frequenzabhängigen Leitfähigkeit via Kramers-Kronig-Relation auf ϵ' (mit der strichpunktierten Linie in Abbildung 6.6 angedeutet).

Der Fit bei 45 K aus Abbildung 6.4 wurde extrapoliert und gibt den stetigen frequenzabhängigen Abfall in $\epsilon_{\text{statisch}}$, welcher mit der niedrigsten Frequenz der optischen Spektroskopie übereinstimmt, gut wieder. Dagegen wurde der 300 K-Fit, so erweitert, dass ϵ' bei hohen Frequenzen mit den Werten aus der optischen Spektroskopie übereinstimmt, d. h. $\epsilon_{\text{intrinsisch}}$ wurde aus der optischen Spektroskopie bestimmt. Für die Relaxationszeit der Hauptrelaxation der 300 K-Kurve legten wir das Arrheniusverhalten aus Abbildung 6.5 zugrunde, so dass sich der Wendepunkt in $\epsilon'(\nu)$ bei ungefähr 12 GHz befindet [94]. An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, dass sich die Feldrichtungen der dielektrischen ($E \parallel \langle 110 \rangle$) und der optischen Messungen ($E \perp \langle 110 \rangle$) unterscheiden. Allerdings ist in der logarithmischen Skala von Abbildung 6.6 nur eine geringfügige Abweichung aufgrund der Feldrichtung auf die Stärke der Phononen und somit auf $\epsilon_{\text{statisch}}$ zu erwarten.

6.3 Ursachen der kolossalen dielektrischen Konstante

Im Folgenden werden mögliche Mechanismen für die kolossalen dielektrischen Konstanten und für die beobachteten Relaxationen des $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Einkristalls beschrieben. Analog zu der Diskussion der kolossalen dielektrischen Konstante in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (siehe Abschnitt 5.1.4), deutet die unterschiedliche dielektrische Antwort bei alleiniger Variation des Metallkontaktes (Leitsilber und gesputtertes Gold) auf eine Grenzflächenpolarisation an der Probenoberfläche hin (SBLC-Mechanismus). Zudem ist ein IBLC-Effekt (Grenzflächenpolarisation zwischen leitfähigen Körnern und isolierenden Korngrenzen [163]) auszuschließen, da ein Einkristall analysiert wurde. Somit muss ein Teil der beobachteten dielektrischen Phänomene mit einem extrinsischen MW-Mechanismus (siehe Abschnitt 3.4.2), wie beispielsweise einer Schottkydiode zwischen Metallkontakt und Probe, erklärt werden [119].

In den Messungen (z. B. Abbildung 6.4) mit Leitsilberkontakten sind zwei Relaxationen deutlich sichtbar. Neben dem SBLC-Effekt liegt also noch ein weiterer Mechanismus vor, welcher in einer starken Relaxation mit einem hohen ϵ' resultiert. Es stellt sich die Frage, ob eine weitere Relaxation auch in der Messung mit aufgebrachten Goldkontakten zugegen ist. In Abbildung 6.3 (c) ist, basierend auf der Änderung der Steigung beim Anstieg der Hauptrelaxation, die Signatur einer weiteren Relaxation angedeutet. Der temperaturabhängige Verlauf in ϵ' kann jedoch

¹⁰An der niedrigsten Frequenz des IR-Spektrums in Abbildung 6.6 kann dieser Wert abgelesen werden.

nur abgeschätzt werden, da die starke Hauptrelaxation diese Relaxation überlagert. Dennoch zeigt sich, dass sowohl die erste Relaxation der Leitsilbermessung (bei tiefen Temperaturen) als auch diese überlagerte in etwa einen gleichen Verlauf und ungefähr die gleiche Höhe für das Plateau in $\epsilon' \approx 10^4$ aufweisen. Der Unterschied in den Spektren beider Messungen scheint folglich die zweite Relaxation¹¹ zu sein, für welche ein SBLC-Mechanismus für die extrinsische MW-Relaxation angenommen wird.

Für den Ursprung der in beiden Messungen nahezu gleichen „ersten“ Relaxation, also bei tiefen Temperaturen, gibt es verschiedene Erklärungsversuche. Park *et al.* [138] schreiben die hohe Dielektrizitätskonstante in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ mit $x = \frac{1}{3}$ einer glasartigen¹² Ladungsdynamik zu, welche durch das kollektive Verhalten der dotierten Ladungslöcher mit gleichzeitiger Ausbildung eines spinglasartigen Zustandes auftritt. Alternativ wird eine zugrunde liegende elektronische Inhomogenität als Ursache dafür aufgeführt. Letzteres ist ein vielversprechender Ansatz, da eine inhomogene Ladungsverteilung eine intrinsische Ursache für eine MW-Relaxation wäre. Wie in Abschnitt 6.1 gezeigt, tritt im $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ System zweidimensionale Ladungstreifenordnung bei recht hohen Temperaturen (siehe Phasendiagramm in der Arbeit von Hücker *et al.* [66]) auf [149, 171]. Eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante auf Basis einer Ladungsordnungs-getriebenen elektronischen Heterogenität lässt sich auch mit einem MW-Polarisationsmechanismus beschreiben. In diesem Modell (siehe Abbildung 6.2) wäre auch die elektronische Heterogenität, im Gegensatz zum IBLC-Mechanismus basierend auf einem Korn/Korngrenzen-Effekt, in einer wesentlich kleineren Größenordnung, d. h. die dünnen isolierenden Schichten hätten eine Ausdehnung (\Rightarrow Dicke der Grenzflächenkapazität) über eine oder wenige Atomlagen. Dies wäre ein großer Vorteil der Anwendbarkeit von $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ im Gegensatz zu $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, da hierdurch eine wesentlich höhere Miniaturisierung von Bauelementen möglich ist.

¹¹Es ist die Relaxation gemeint, welche bei höheren Temperaturen einsetzt und die höchsten Werte in ϵ' erzielt.

¹²Der glasartige Zustand ist ein faszinierendes Phänomen bei dem kontinuierlich Translations- und Orientierungs-Freiheitsgrade einfrieren. Spingläser, zum Beispiel, weisen zwar bezüglich der Translation langreichweitige Ordnung auf, sind jedoch hinsichtlich ihrer Orientierungs-Freiheitsgrade ungeordnet. Durch diese Unordnung und durch frustrierte Wechselwirkungen wird eine langreichweitige magnetische Ordnung unterdrückt [14]. Aber auch das Einfrieren von elektrischen Dipolmomenten kann langreichweitige Orientierungsordnungen verhindern [65].

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Materialien mit kolossalen dielektrischen Konstanten untersucht. Beginnend mit einer umfangreichen Darstellung der unterschiedlichen Mechanismen zur Erzeugung von Dielektrizitätskonstanten mit $\epsilon > 1000$, lag der Fokus auf Systemen, die Grenzflächenpolarisationen aufweisen. Zwei verschiedene Substanzen, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ und $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$, wurden detailliert analysiert und diskutiert. Hierbei richtete ich neben strukturellen und magnetischen Messungen das Hauptaugenmerk auf die dielektrischen Eigenschaften der verschiedenen Proben, welche in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich bestimmt wurden. Maxwell-Wagner Relaxationen und ihre möglichen Mechanismen spielen bei der Erforschung der kolossalen dielektrischen Konstante eine zentrale Rolle. Die Arbeit geht auf diese Mechanismen ausführlich ein und prüft ihre Anwendbarkeit anhand der Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie.

In einer engen Kooperation mit Forschungseinrichtungen und Industrie (europ. STREP-Projekt NUOTO), bei der die Ergebnisse dieser Arbeit einen relevanten Beitrag lieferten, konnte auf Basis von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ als Dielektrikum schlussendlich ein Prototyp einer integrierten Schaltung hergestellt werden. Abbildung 7.1 zeigt in verschiedenen Konfigurationen Beispiele solcher Schaltungen. Dieses Projekt und auch das weltweite Interesse an $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ war vor allem durch die Pionierarbeiten von Subramanian *et al.* [167] und Homes *et al.* [73] motiviert, in denen die dielektrischen Eigenschaften von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ erstmals publiziert wurden. Im Vergleich zu vielen anderen Materialien (z. B. ferroelektrische Substanzen) zeigt $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ eine in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich annähernd gleichbleibende kolossale dielektrische Konstante. Der Ursprung dieses Phänomens ist Gegenstand kontroverser Diskussionen. Anhand der detaillierten Analyse magnetischer, struktureller und dielektrischer Eigenschaften von undotierten, dotierten und mit Seltenerd-Ionen substituierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristallen sowie eines $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristalls wird nicht nur eine ausführliche Diskussion der Ursache der kolossalen dielektrischen Konstante geführt, sondern auch ein umfassender Einblick in die zugrundeliegenden physikalischen Eigenschaften des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Systems gewährt.

Hierfür wurden an undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken sowie an dem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall Messungen der dielektrischen Spektroskopie bis zu einer Frequenz von 1,3 GHz durchgeführt (Krohns *et al.* [92, 93]). Eine deutliche Variation in ϵ' in Abhängigkeit vom gewählten Metallkontakt wurde im $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall beobachtet. Zusätzlich trat neben der bekannten „Hauptrelaxation“ bei den meisten Messungen, inklusive der am $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall, eine weitere Relaxation auf. Beide Relaxationen können mit einem Maxwell-Wagner Mechanismus beschrieben und auf dünne isolierende Schichten zurückgeführt werden. Das bedeutet, dass mindestens zwei unterschiedliche Arten isolierender Schichten in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ vorliegen. Dieser zweite Relaxationsprozess wurde zudem in der Ersatzschaltbildanalyse berücksichtigt, was zu einer sehr gu-

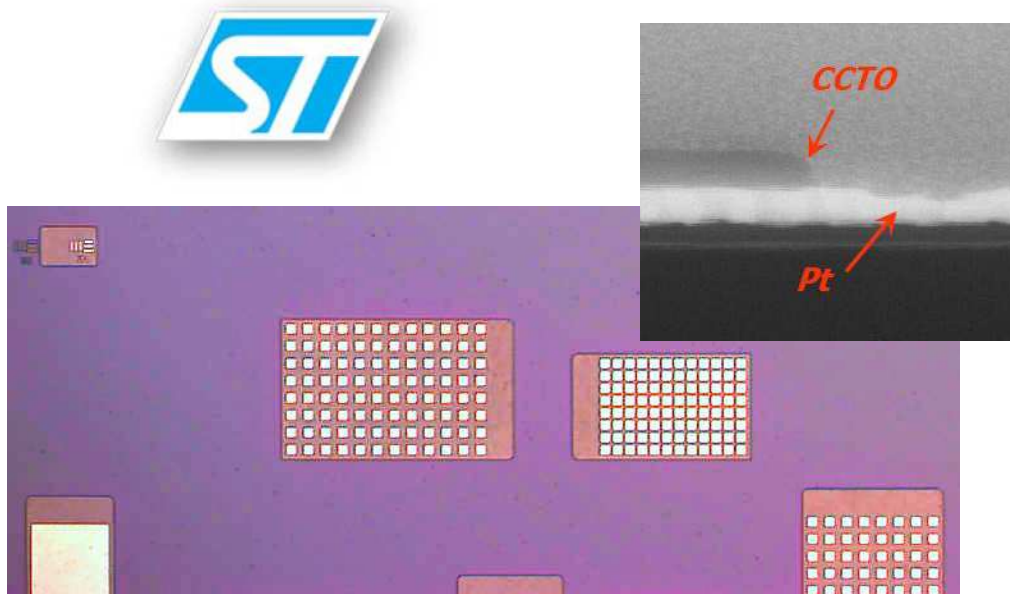


Abbildung 7.1: Anordnung von integrierten Schaltungen in Metall-Isolator-Metall Formation mit $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ als Dielektrikum. Dieser 6"-Wafer wurde von STMicroelectronics (Catania, Italy) im Rahmen des europäischen STREP-Projekts NUOTO in einer Testanlage hergestellt, die einen großtechnischen Produktionszyklus simuliert. Die Schaltungen wurden mittels Fotolithographie erzeugt. Im Teilbild ist ein Querschnitt durch eine solche Schaltung gezeigt (von oben nach unten: Fotolack – $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ – Platinelektrode – Wafer).

ten Beschreibung der Messdaten über neun Frequenzdekaden führte. Der genaue Ursprung dieser zweiten Relaxation ist jedoch noch ungeklärt, ebenso die Antwort auf die Frage, ob dieser Prozess in allen Proben vorhanden und gegebenenfalls nur aufgrund einer Variation der Amplitude oder durch eine Veränderung der Relaxationszeit nicht sichtbar ist. Da diese zweite Relaxation auch in dem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall auftritt, scheint allerdings eine Kombination aus IBLC und SBLC Effekt unwahrscheinlich. Die Grenzflächenpolarisationen an der Probenoberfläche sind daher der dominierende Mechanismus. Interessanterweise ist die zweite Relaxation signifikant von der Oberflächenpräparation und der angelegten ac-Spannung abhängig [92, 93]. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Für die erste wird eine dünne Oberflächenschicht mit unterschiedlicher Stöchiometrie angenommen. Im zweiten Modell führt die Probenkontaktierung mit einem Metall zur Ausbildung einer Metall-Isolator-Halbleiter-Diode an der Probenoberfläche. Dieses Szenario wurde von Deng *et al.* [39, 41] an dünnen Filmen bestätigt. Mit diesem komplett oberflächenbasierten Mechanismus können die Ergebnisse dieser Arbeit an undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben weitgehend erklärt werden. Allerdings steht das Modell im Widerspruch zu vielen anderen Ergebnissen [1, 2, 18, 30, 163] der dielektrischen Spektroskopie, insbesondere zu den Untersuchungen an polykristallinen Proben. Beispielsweise lassen sich hiermit die Messungen an einzelnen Körnern von Chung *et al.* [30] nur schwer erklären. Auch die polykristallinen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben dieser Arbeit weisen mit zunehmender Korngröße einen Anstieg in $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ auf. Als Alternative

für die Erklärung durch eine MIS-Diode kann daher eine Kombination aus Beiträgen von Ebenen-defekten (zweite Relaxation) und Elektrodenpolarisationen (Hauptrelaxation) angeführt werden. Dies ist jedoch nicht mit allen Ergebnissen dieser Arbeit konsistent. Aufgrund der unterschiedlichen Resultate lässt sich keines der beiden erwähnten Modelle komplett ausschließen, da beispielsweise auch eine Relaxation basierend auf einem IBLC-Mechanismus überlagert sein könnte oder diese Relaxation außerhalb des gemessenen Frequenzbereichs stattfindet. Der eindeutige experimentelle Befund für die hier untersuchten Proben ist dadurch gegeben, dass beide Relaxationen in undotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ durch Manipulation der Oberfläche beeinflusst werden. Daher spielen SBLC-Mechanismen eine tragende Rolle für die Erklärung der kolossalen dielektrischen Konstanten [92, 93].

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ zeigt neben der kolossalen dielektrischen Konstante weitere ungewöhnliche (intrinsische) Eigenschaften. Zur Erforschung dieser Merkmale wurde an dem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall eine detaillierte optische Charakterisierung vorgenommen (Kant *et al.* [81]) und mit den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie aus Krohns *et al.* [92] verglichen. Dazu sind überwiegend die Temperaturabhängigkeit der Phononenmoden analysiert worden. Weiterhin wurden die longitudinal und die transversal optischen Eigenfrequenzen, die Dämpfungen sowie die ionische Plasmafrequenz bestimmt. Gerade die niedrig liegenden Moden zeigen ein ungewöhnliches Verhalten, indem die transversal optischen Moden mit abnehmender Temperatur „weich“ werden und die zugehörige Plasmafrequenz ansteigt. Für den Ursprung dieses „Weichwerdens“ gibt es zwei mögliche Erklärungen: Einerseits könnte eine ferroelektrische Instabilität vorliegen [109] oder es tritt ein Ladungstransfer-Prozess [74] auf. Die bei höheren Frequenzen gelegenen Phononenmoden zeigen normales anharmonisches Verhalten, welches durch Phonon-Phonon-Wechselwirkungen dominiert ist. Die statische dielektrische Konstante, die aus der Summation über die dielektrische Stärke der einzelnen Moden berechnet werden kann, steigt mit abnehmender Temperatur von $\epsilon_s \approx 80$ (300 K) auf ungefähr 100 (5 K) an. Dieses Verhalten wird auch mit der dielektrischen Spektroskopie bei hohen Frequenzen (1 GHz) beobachtet. Die reine elektronische Polarisierbarkeit wurde zu $\epsilon_\infty = 6,5$ bestimmt. Des Weiteren berechneten wir die effektive Plasmafrequenz für alle Moden. Der experimentelle Wert mit $\Omega = 2500 \text{ cm}^{-1}$ weicht nur gering vom theoretischen Wert $\Omega = 2700 \text{ cm}^{-1}$ ab, der von einer idealen Ionizität aller Atome ausgeht. Bei der Berechnung der ionischen Plasmafrequenz liefern Ti^{4+} und O^{2-} den Hauptbeitrag. Dagegen tragen Ca^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen hierzu weniger als 1 % bei. Durch die geringe Abweichung der experimentellen Plasmafrequenzen von den berechneten Werten eines idealen ionischen Kristalls kann davon ausgegangen werden, dass die TiO_6 -Oktaeder nahezu vollständig ionischen Bindungscharakter zeigen. Demgegenüber kann das Cu-O-Untergitter teilweise kovalente Bindungsbeiträge aufweisen. Zusätzlich stimmen die ermittelten experimentellen Ergebnisse gut mit den nach LSDA berechneten Werten von He *et al.* [67, 68] überein. Aus dieser starken Ionizität gegenüber der eher schwach ausgeprägten Hybridisierung der Sauerstoff-2p und Titan-3d Orbitalen lässt sich auf eine andere Ursache für die ferroelektrische Instabilität schließen als die kanonische Ferroelektrizität in Oxiden mit Perowskitstruktur. Diese würde nämlich eine starke Hybridisierung und kovalente Bindungen voraussetzen [32]. Nach Migoni *et al.* [129] gibt es jedoch auch die Möglichkeit, dass Ferroelektrizität durch eine starke Polarisierbarkeit von O^{2-} -Ionen erzeugt wird. Bussmann-Holder

und Bishop [21] wendeten diese Modelle auf $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ an.

Neben der detaillierten Charakterisierung von undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben sind, motiviert durch mögliche Korrelation von strukturellen, magnetischen und dielektrischen Eigenschaften, auch mit Eisen, Mangan und Nickel dotierte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken analysiert worden (Krohns *et al.* [91]). Aus den vorliegenden Messungen folgt, dass lediglich schwache korrelierte Effekte auftreten. Beispielsweise ändert sich die magnetische Übergangstemperatur, die auf der antiferromagnetischen Ordnung der Cu^{2+} -Ionen basiert, bei undotierten und dotierten Proben nur marginal. Auch sind die effektiven paramagnetischen Momente dieser untersuchten Proben annähernd gleich groß. Einzig die Curie-Weiss-Temperatur wird signifikant und systematisch durch die verschiedenen langen Sinterzeiten bei den undotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken beeinflusst. Eine schlüssige Erklärung für dieses Phänomen gibt es noch nicht. Mit dielektrischer Spektroskopie in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich wurden die dotierten Proben vermessen und die dielektrische Konstante, der dielektrische Verlust und die Leitfähigkeit bestimmt. Im Vergleich zu den undotierten Proben ist die Leitfähigkeit bei Mangan- und Eisen-dotiertem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ um mehrere Größenordnungen reduziert. Dies beeinflusst die Maxwell-Wagner Relaxation, welche entscheidend von der Bulk-Leitfähigkeit der charakterisierten Probe abhängt. Dadurch wird die Relaxationsstufe, welche zu kolossalen Dielektrizitätskonstanten führt, deutlich zu höheren Temperaturen und niedrigeren Frequenzen hin verschoben. Somit ist es in diesen beiden Keramiken möglich, die intrinsische Dielektrizitätskonstante im Frequenzbereich von 1 Hz – 1 MHz und bis zu Raumtemperatur zu beobachten und zu analysieren. Analog zu den optischen Messungen am $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall nimmt auch hier die intrinsische Dielektrizitätskonstante mit abnehmender Temperatur zu, was auf das angesprochene „Weichwerden“ der niedrig liegenden transversal optischen Phononenmoden zurückzuführen ist. Die geringe Leitfähigkeit erlaubt zudem eine elektrische feldabhängige Polarisationsmessung, die erwartungsgemäß keine klassische Hysterese zeigt. Weiterhin sind in der Eisen-dotierten Probe zwei und in der Mangan-dotierten eine intrinsische Relaxation sichtbar, wobei die zweite kleine Relaxation der Fe-dotierten Probe mit der ersten der Mn-dotierten Keramik übereinstimmt. Eine eindeutige Antwort auf die Frage, ob diese intrinsische Relaxation in allen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben vorhanden und nur von der starken Maxwell-Wagner Relaxation überlagert ist, kann nicht gegeben werden. Jedoch nehmen wir an, dass diese Relaxation eine universale Eigenschaft von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ist (Krohns *et al.* [91]). Anhand der dielektrischen Spektroskopie im Magnetfeld an der Mangan-dotierten Probe wurde gezeigt, dass ϵ' im Bereich des antiferromagnetischen Übergangs beeinflusst wird. Dies ist vermutlich auf ein steiferes Gitter bedingt durch die antiferromagnetische Kopplung der Kupferionen zurückzuführen. Des Weiteren konnte eine zusätzliche kleine intrinsische Relaxation bei $T < 10$ K beobachtet werden, welche sich zudem von einem angelegten externen Magnetfeld beeinflussen lässt [91].

Um der Fragestellung nachzugehen, ob die dielektrischen Eigenschaften von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ einzigartig sind oder ob andere verwandte Materialien mit ähnlichen Eigenschaften existieren, wurden mit Seltenerd-Ionen substituierte $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Keramiken ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ und Tm) mit dielektrischer Spektroskopie analysiert (Sebald *et al.* [156]). Diese zu $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ verwandten Systeme wurden bisher hinsichtlich der Dielektrizitätskonstante nur unzureichend charakterisiert. In einigen dieser Verbindungen wurden kolossale di-

elektrische Konstanten entdeckt, ähnlich zu denen in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Von besonderem Interesse ist $\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, das vergleichbare dielektrische Eigenschaften ($\epsilon' = 2 \times 10^3$) aufweist, wie ähnlich präpariertes $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Analog zu der Metallkontaktvariation bei den $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Analysen wurden verschiedene Metalle auf die Probe aufgebracht und die Dielektrizitätskonstante bestimmt. Dies führte im Gegensatz zu $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ zu keiner signifikanten Veränderung in ϵ' , so dass hier tatsächlich ein IBLC-Mechanismus basierend auf dem Korn/Korngrenzen-Effekt eine mögliche Erklärung für die Ursache von $\epsilon'_{\text{kolossal}}$ liefert. Eine Herausforderung stellt jedoch die Präparation dieser Keramiken mit größeren Körnern bzw. in Form von Einkristallen dar, in denen dann auch kolossale dielektrische Konstanten mit $\epsilon' > 10^4$ erzielt werden. Angesichts dieser Ergebnisse scheint es denkbar, dass weitere isostrukturelle Verbindungen existieren, welche zu $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ vergleichbare dielektrische Eigenschaften aufweisen, die für bestimmte Anwendungen sogar besser geeignet sind. Auch die magnetischen und strukturellen Eigenschaften dieser $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Proben wurden ausführlich analysiert (Sebald *et al.* [157]). Die Gitterkonstanten der Keramiken folgen der Lanthanoidkontraktion, mit Ausnahme der Cer-Verbindung, welches zu einem großen Teil als vierwertiges Ion mit einem magnetischen $4f^0$ Zustand vorliegt. Die magnetische Suszeptibilitäten von $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ kann durch ein Modell mit zwei magnetischen Untergittern beschrieben werden. Hierbei bilden die Kupferspins, welche antiferromagnetisch bei 25 K ordnen, das eine und die Spins der weitgehend nicht-wechselwirkenden Seltenerd-Ionen das andere Untergitter. Nur bei den schweren Lanthanoiden scheint es eine schwache Kopplung zwischen den Spins der Kupfer- und denen der Seltenerd-Ionen zu geben. Aufgrund der isolierten Spins der Lanthanoidionen ist jedoch keine ausgeprägte magnetoelektrische Kopplung feststellbar [156, 157].

Neben $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ und isostrukturellen Verbindungen zeigen jedoch auch andere Systeme kolossale dielektrische Konstanten. In dieser Arbeit (Krohns *et al.* [94, 95]) wurde eine detaillierte dielektrische Charakterisierung eines $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ -Einkristalls durchgeführt. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ weist in einem weiten Bereich des Phasendiagramms Ladungsordnung auf, was eine Erklärung für eine interne „quasi“-intrinsische Grenzflächenpolarisation wäre. Im Vergleich zu $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bleibt die dielektrische Konstante in $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ bis weit in den GHz-Bereich kolossal. Folglich sind die dielektrischen Eigenschaften dieser Substanz anderen Materialien mit kolossalem ϵ' deutlich überlegen. Analog zu $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ führte ich auch hier Messungen mit verschiedenen Metallkontakten durch. Die daraus resultierenden Ergebnisse deuten darauf hin, dass zur kolossalen Dielektrizitätskonstante eine Elektrodenpolarisation entscheidend beiträgt. Jedoch ist eine weitere Relaxation sichtbar, welche scheinbar nicht durch eine Oberflächenmanipulation beeinflusst wird und in $\epsilon' \approx 10^4$ resultiert. Somit spielt offensichtlich ein weiterer Polarisationseffekt eine Rolle. Da ein Einkristall analysiert wurde, kann ein Korn/Korngrenzen basierter IBLC-Mechanismus hier ausgeschlossen werden. Daher kann spekuliert werden, ob hierfür die Ladungsordnung in dem Material verantwortlich ist – in diesem Falle würde ein „quasi“-intrinsischer Mechanismus vorliegen. Dieser Aspekt ist gerade für die Anwendung eines solchen Materials äußerst interessant, da die Ladungsordnung-getriebene Heterogenität auf einer sehr kleinen Größenskala stattfindet. Neben diesen Eigenschaften wurde in $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ noch Ladungstransport via VRH nachgewiesen. Dies führt gemäß der Kramers-Kronig-Relation zu einem Anstieg der intrinsischen Dielektrizitäts-

konstante von 90 (unterhalb der Phononenfrequenzen) auf 600 bei 1 MHz. Aus wissenschaftlicher Sicht sind die ladungsordnenden Nickelate von großem Interesse. Erstrebenswert sind insbesondere Erkenntnisse zur Ursache der beobachteten Phänomene.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ beispielhaft der Weg von der Grundlagenforschung eines Effekts bzw. eines Materials bis hin zur Anwendung in Form eines Prototyps aufgezeigt. Ein äußerst interessantes Material ist auch $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$. Die kolossale dielektrische Konstante bei Raumtemperatur und im Gigahertz-Bereich sowie die hohe intrinsische Dielektrizitätskonstante im Vergleich zu dem intensiv studierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ belegen das außergewöhnliche Potential für eine technische Verwertbarkeit [96] dieser ladungsordnenden Nickelate.

A Anhang

A.1 Relaxationszeit eines Ersatzschaltkreises

Im Folgenden wird die Berechnung der Relaxationszeit τ_{MW} für eine Maxwell-Wagner Relaxation anhand eines Ersatzschaltkreises mit zwei RC-Gliedern gezeigt (siehe Einschub Abbildung 2.5 (c), ohne UDR und drittes RC-Glied). Diese Größe berechnet sich aus dem Wendepunkt der Kapazität in der frequenzabhängigen Auftragung. Für die jeweilige Admittanz der zwei RC-Gliedern ergibt sich:

$$Y_c = G_c + i\omega C_c \quad (\text{A.1})$$

$$Y_b = G_b + i\omega C_b \quad (\text{A.2})$$

Mit den Leitwerten G_c für die Grenzfläche und G_b für den Bulk, sowie den Kapazitäten C_c und C_b berechnet sich die Admittanz Y_{total} des Ersatzschaltkreises:

$$Y_{\text{total}} = \frac{(G_c + i\omega C_c)(G_b + i\omega C_b)}{G_b + i\omega C_b + G_c + i\omega C_c} = G' + iG'' \quad (\text{A.3})$$

Aufteilung in Real- und Imaginärteil und Berechnung von G'' :

$$G'' = \frac{\omega (\omega^2 C_c C_b^2 + \omega^2 C_c^2 C_b + G_c^2 C_b + C_c G_b^2)}{\omega^2 C_b^2 + 2\omega^2 C_c C_b + \omega^2 C_c^2 + G_b^2 + 2G_c G_b + G_c^2} \quad (\text{A.4})$$

Daraus ergibt sich für C' folgendes:

$$C' = \frac{G''}{\omega} = \frac{C_c C_b (C_c + C_b) \omega^2 + G_c^2 C_b + C_c G_b^2}{(C_c + C_b)^2 \omega^2 + (G_b + G_c)^2} \quad (\text{A.5})$$

Der Wendepunkt berechnet sich aus der zweiten Ableitung von C' :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 C'}{d\omega^2} &= 4 \frac{\ln(10)^2 (C_c + C_b) \omega^2 (G_c + G_b + \omega C_c + \omega C_b)}{\left(\omega^2 C_c^2 + 2\omega^2 C_c C_b + \omega^2 C_b^2 + (G_b + G_c)^2 \right)^3} \\ &\quad \cdot (G_b C_c - C_b G_c)^2 (-G_c - G_b + \omega C_c + \omega C_b) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Wobei hier darauf zu achten ist, dass:

$$\frac{dC'}{d\omega} = \frac{\omega}{\log_{[10]}(e)} \cdot \frac{d}{d\omega} C' \quad (\text{A.7})$$

Damit ergeben sich für ω vier Lösungen, wobei allerdings nur eine wichtig ist:

$$\omega = \frac{G_b + G_c}{C_c + C_b} \quad (\text{A.8})$$

$C_b \ll C_c$ und $G_b \gg G_c$, erhält man für ω : Die Relaxationszeit τ_{MW} ist, wie bereits in Gleichung (2.33) erwähnt (wobei $\frac{1}{G} = R$), mit $\omega\tau = 1$:

$$\tau_{MW} = \frac{1}{\omega} = \frac{C_c + C_b}{G_b + G_c} \quad (A.9)$$

$$\tau_{MW} = \frac{1}{\omega} \approx \frac{C_c}{G_b} \quad \text{mit: } C_b \ll C_c \text{ und } G_b \gg G_c \quad (A.10)$$

A.2 P(E)-Messung am $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Einkristall

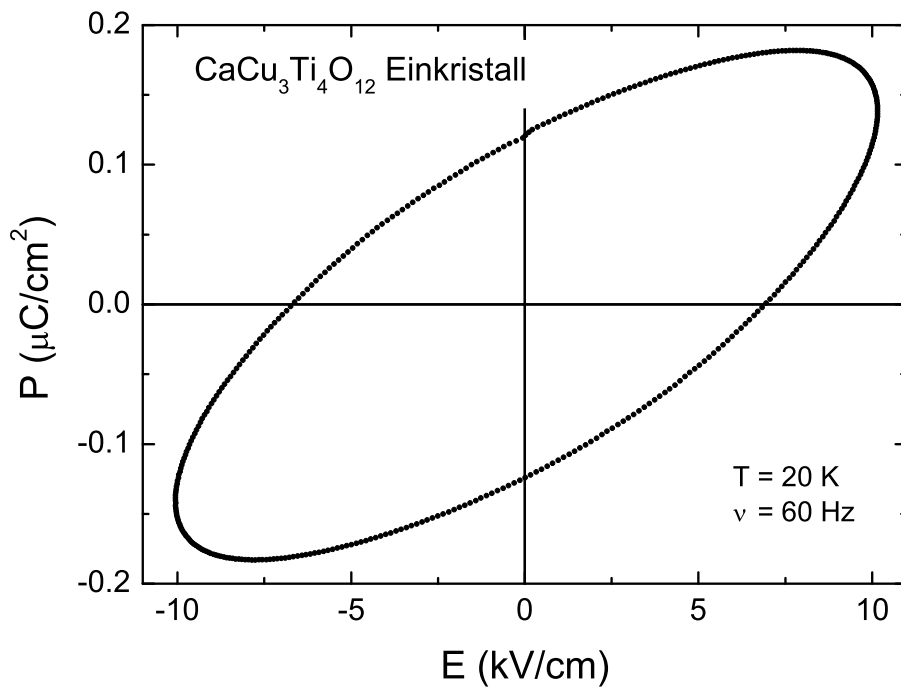


Abbildung A.1: Feldabhängige Polarisation des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Einkristalls bei $T = 20 \text{ K}$ und $\nu = 60 \text{ Hz}$.

In Abbildung A.1 ist die Polarisation gegen das elektrische Feld des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Einkristalls aufgetragen. Um den Einfluss der Leitfähigkeit zu minimieren und um keinen Einfluss durch die MW-Relaxation zu erhalten wurde die Messung bei 20 K und mit einer Anregungsfrequenz von 60 Hz durchgeführt. Der Verlauf der feldabhängigen Polarisation ist elliptisch und weist kein typisches Verhalten eines Ferroelektrikums bzw. keinen Hinweise auf mögliche ferroelektrische Ordnung, wie es beispielsweise in Abbildung 4.5 (b) gezeigt ist, auf. Das Ergebnis zeigt dagegen, dass $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ einen nicht zu vernachlässigbaren Verlust aufgrund der Leitfähigkeit hat, was zu einem ellipsenförmigen Verlauf führt. Weiterhin deutet nichts auf ein Zuspitzen der Enden, also eine deformierte Ellipse hin. Somit wird durch diese Analyse keine messbare Nichtlinearität in der feldabhängigen Polarisation nachgewiesen und ϵ' kann daher keinem klassischen ferroelektrischen Übergang zugeordnet werden. Vielmehr zeigt die dielektrische Hysterese des

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Einkristalls eine Kombination kapazitiver (linearer Anstieg) und leitfähiger (Ellipse) Beiträge.

A.3 $P(E)$ -Messung am $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polykristall dotiert mit Mangan

Um die Beiträge zur dielektrischen Hysterese durch Leitfähigkeit zu vermindern, kann mit 1% Mn dotiertes polykristallines $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ verwendet werden. Im Abschnitt 5.2.3 wurden die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie an dieser Probe detailliert besprochen und gezeigt. Die Leitfähigkeit ist in dieser Probe, im Gegensatz zu dem $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Einkristall, um mehrere Größenordnungen kleiner. Daher wird bei niedrigeren Frequenzen einerseits keine MW-Relaxation erwartet und andererseits ist auch der dielektrische Verlust verringert. In Abbildung A.2 ist die feldabhängige Polarisation bei $T = 25 \text{ K}$ und $\nu = 100 \text{ Hz}$ gezeigt. Im Gegensatz zu der dielektrischen Hysterese des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Einkristalls ist hier kein ellipsenförmiger Verlauf zu erkennen. Somit ist tatsächlich der dielektrische Verlust bzw. die Leitfähigkeit der dotierten Probe deutlich geringer. Der lineare Anstieg weist hier auf rein kapazitive „paraelektrische“ Beiträge hin. Allerdings liefert auch diese feldabhängige Polarisationsmessung keinen Hinweis auf eine klassische ferroelektrische Ordnung.

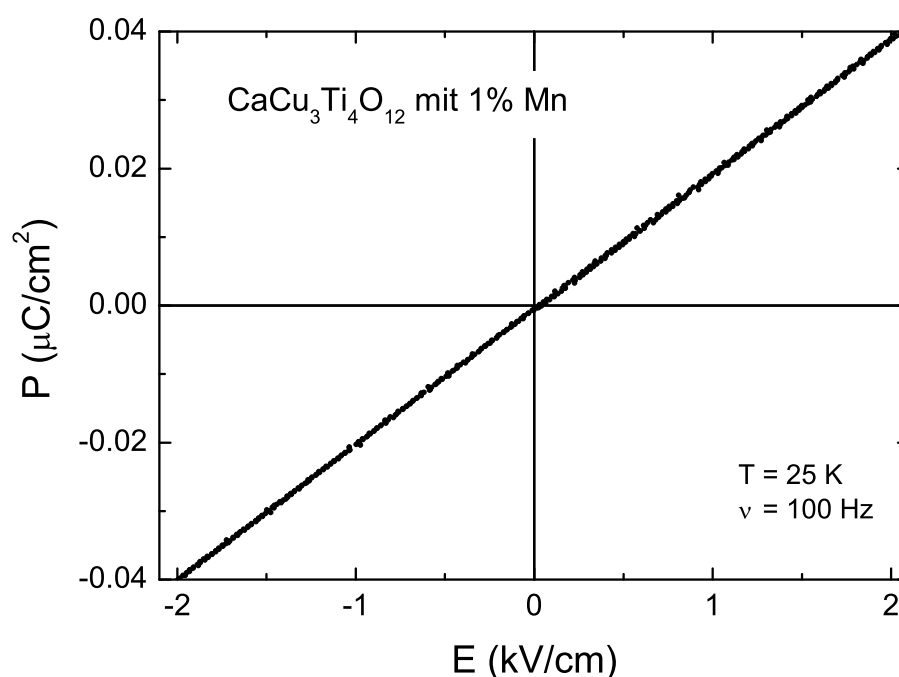


Abbildung A.2: Feldabhängige Polarisation einer mit 1% Mn dotierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramik bei $T = 25 \text{ K}$ und $\nu = 100 \text{ Hz}$.

Durch beide Hysteresemessungen (Abbildungen A.1 und A.2) werden somit nur die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie (Leitfähigkeit, rein kapazitive Beiträge) bestätigt und keine Hin-

weise auf Ferroelektrizität gefunden. An dieser Stelle kann spekuliert werden, ob der Anstieg der intrinsischen Dielektrizitätskonstante auf einer ferroelektrischen Instabilität beruht, welche mit dieser Messung nicht zugänglich ist, oder ob ein Ladungstransferprozess der wahrscheinlichere Mechanismus ist.

Literaturverzeichnis

- [1] Adams, T. B., D. C. Sinclair und A. R. West, *Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*, Adv. Mater. **14**, 1321 (2002).
- [2] Adams, T. B., D. C. Sinclair und A. R. West, *Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*, Phys. Rev. B **73**, 094124 (2006).
- [3] Adams, T. B., D. C. Sinclair und A. R. West, *Influence of processing conditions on the electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **89**, 3129 (2006).
- [4] Agilent, *Agilent Technologies Impedance Measurement Handbook* (2006).
- [5] Anderson, P. W., *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
- [6] Arrhenius, S., *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker in Säuren*, Z. Phys. Chem. **4**, 226 (1889).
- [7] Aygun, S., X. L. Tan, J. P. Maria und D. Cann, *Effects of processing conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , J. Electroceram. **15**, 203 (2005).
- [8] Barker, A. S., *Transverse and longitudinal optic mode study in MgF_2 and ZnF_2* , Phys. Rev. **136**, A1290 (1964).
- [9] Barrett, J. H., *Dielectric constant in perovskite type crystals*, Phys. Rev. **86**, 118 (1952).
- [10] Batista, C. D., *Electronic ferroelectricity in the Falicov-Kimball model*, Phys. Rev. Lett. **89**, 166403 (2002).
- [11] Bednorz, J. G. und K. A. Müller, *$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$: An XY quantum ferroelectric with transition to randomness*, Phys. Rev. Lett. **52**, 2289 (1984).
- [12] Bender, B. A. und M. J. Pan, *The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Mater. Sci. Eng. B **117**, 339 (2005).
- [13] Böhmer, R., M. Maglione, P. Lunkenheimer und A. Loidl, *Radio-frequency dielectric measurements at temperatures from 10 to 450 K*, J. Appl. Phys. **65**, 901 (1989).
- [14] Binder, K. und A. P. Young, *Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions*, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986).

- [15] Bochu, B., M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas und M. Marezio, *Synthesis and characterization of series of isotype perovskite titanates of $(\text{CaCu}_3)(\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$* , J. Solid State Chem. **29**, 291 (1979).
- [16] Brehat, F. und B. Wyncke, *Temperature-dependence of the optical phonon-spectra of deuterated dihydrogen phosphate between 7 and 300 K, studied by infrared reflectivity spectroscopy*, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 4853 (1988).
- [17] Brize, V., C. Autret-Lambert, J. Wolfman, M. Gervais, P. Simon und F. Gervais, *Temperature dependence of electron spin resonance in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ substituted with transition metal elements*, Solid State Sci. **11**, 875 (2009).
- [18] Brize, V., G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais und F. Gervais, *Grain size effects on the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*, Mat. Sci. Eng. B **129**, 135 (2006).
- [19] Böttcher, C. J. F. und P. Bordewijk, *Theory of electric polarization, vol. II: Dielectrics in time-dependent fields*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1978).
- [20] Bueno, P. R., M. A. Ramirez, J. A. Varela und E. Longo, *Dielectric spectroscopy analysis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline systems*, Appl. Phys. Lett. **89**, 191117 (2006).
- [21] Bussmann-Holder, A. und A. R. Bishop, *Optical response of oxide dielectrics*, Phys. Rev. B **68**, 155104 (2003).
- [22] Cava, R. J., B. Batlogg, T. T. Palstra, J. J. Krajewski, W. F. Peck, A. P. Ramirez und L. W. Rupp, *Magnetic and electrical-properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$* , Phys. Rev. B **43**, 1229 (1991).
- [23] Cava, R. J., R. M. Fleming, P. Littlewood, E. A. Rietman, L. F. Schneemeyer und R. G. Dunn, *Dielectric response of the charge-density wave in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$* , Phys. Rev. B **30**, 3228 (1984).
- [24] Chen, C. H., S. W. Cheong und A. S. Cooper, *Charge modulations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+y}$ ordering of polarons*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2461 (1993).
- [25] Cheong, S. W., G. Aeppli, T. E. Mason, H. Mook, S. M. Hayden, P. C. Canfield, Z. Fisk, K. N. Clausen und J. L. Martinez, *Incommensurate magnetic fluctuations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. Lett. **67**, 1791 (1991).
- [26] Cheong, S. W., H. Y. Hwang, C. H. Chen, B. Batlogg, L. W. Rupp und S. A. Carter, *Charge-Ordered states in $(\text{La},\text{Sr})_2\text{NiO}_4$ for hole concentrations $n(\text{H})=1/3$ and $n(\text{H})=1/2$* , Phys. Rev. B **49**, 7088 (1994).
- [27] Chiodelli, G., V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C. B. Azzoni, M. C. Mozzati und P. Lupotto, *Electric and dielectric properties of pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ perovskite materials*, Solid State Commun. **132**, 241 (2004).

-
- [28] Chung, S. Y., S. Y. Choi, T. Yamamoto und Y. Ikuhara, *Inherent nanoscale bend of crystal lattice in Fe-doped calcium copper titanate*, Appl. Phys. Lett. **89**, 121903 (2006).
- [29] Chung, S. Y., S. Y. Choi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara und S. J. L. Kang, *Site-selectivity of 3d metal cation dopants and dielectric response in calcium copper titanate*, Appl. Phys. Lett. **88**, 091917 (2006).
- [30] Chung, S. Y., I. D. Kim und S. J. L. Kang, *Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate*, Nat. Mater. **3**, 774 (2004).
- [31] Cohen, M. H., J. B. Neaton, L. X. He und D. Vanderbilt, *Extrinsic models for the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , J. Appl. Phys. **94**, 3299 (2003).
- [32] Cohen, R. E., *Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides*, Nature **358**, 136 (1992).
- [33] Cole, K. S. und R. H. Cole, *Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
- [34] Cowley, R. A., *The lattice dynamics of an anharmonic crystal*, Adv. Phys. **12**, 421 (1963).
- [35] Dang, Z. M., T. Zhou, S. H. Yao, J. K. Yuan, J. W. Zha, H. T. Song, J. Y. Li, Q. Chen, W. T. Yang und J. Bai, *Advanced calcium copper titanate/polyimide functional hybrid films with high dielectric permittivity*, Adv. Mater. **21**, 2077 (2009).
- [36] Davidson, D. W. und R. H. Cole, *Dielectric relaxation in glycerine*, J. Chem. Phys. **18**, 1417 (1950).
- [37] Debye, P., *Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren*, Phys. Z. **3**, 97 (1912).
- [38] Debye, P., *Polar molecules*, Chemical catalog (1929).
- [39] Deng, G., Z. He und P. Muralt, *Physical aspects of colossal dielectric constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films*, J. Appl. Phys. **105**, 084106 (2009).
- [40] Deng, G., N. Xanthopoulos und P. Muralt, *Chemical nature of colossal dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. **92**, 172909 (2008).
- [41] Deng, G., T. Yamada und P. Muralt, *Evidence for the existence of a metal-insulator-semiconductor junction at the electrode interfaces of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film capacitors*, Appl. Phys. Lett. **91**, 202903 (2007).
- [42] Dressel, M. und G. Grüner, *Electrodynamics of solids - optical properties of electrons in matter*, Cambridge University Press, 1. Auflage (2002).
- [43] Du, C. H., M. E. Ghazi, Y. Su, I. Pape, P. D. Hatton, S. D. Brown, W. G. Stirling, M. J. Cooper und S. W. Cheong, *Critical fluctuations and quenched disordered two-dimensional charge stripes in $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$* , Phys. Rev. Lett. **84**, 3911 (2000).

- [44] Eerenstein, W., N. D. Mathur und J. F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*, Nature **442**, 759 (2006).
- [45] Elliott, S. R., *Theory of ac conduction in chalcogenide glasses*, Philos. Mag. **36**, 1291 (1977).
- [46] Elliott, S. R., *Temperature-dependence of ac conductivity of chalcogenide glasses*, Philos. Mag. B **37**, 553 (1978).
- [47] Elliott, S. R., *Ac conduction in amorphous-chalcogenide and pnictide semiconductors*, Adv. Phys. **36**, 135 (1987).
- [48] Falicov, L. M. und J. C. Kimball, *Simple model for semiconductor-metal transitions: SmB_6 and transition-metal oxides*, Phys. Rev. Lett. **22**, 997 (1969).
- [49] Fang, L., M. R. Shen und W. W. Cao, *Effects of postanneal conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates*, J. Appl. Phys. **95**, 6483 (2004).
- [50] Fang, L., M. R. Shen, J. Yang und Z. Y. Li, *Reduced dielectric loss and leakage current in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{SiO}_2/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ multilayered films*, Solid State Commun. **137**, 381 (2006).
- [51] Fang, T. T. und C. P. Liu, *Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Chem. Mater. **17**, 5167 (2005).
- [52] Ferrarelli, M. C., D. C. Sinclair, A. R. West, H. A. Dabkowska, A. Dabkowski und G. M. Luke, *Comment on the origin(s) of the giant permittivity effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ single crystals and ceramics*, J. Mater. Chem. **19**, 5916 (2009).
- [53] Fichtl, R., *Ungewöhnliche Grundzustände in Thiospinellen*, Dissertation, Institut für Physik, Elektronische Korrelationen und Magnetismus, Lehrstuhl für Experimentalphysik V (2007).
- [54] Fiorenza, P., R. Lo Nigro, C. Bongiorno, V. Raineri, M. C. Ferrarelli, D. C. Sinclair und A. R. West, *Localized electrical characterization of the giant permittivity effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*, Appl. Phys. Lett. **92**, 182907 (2008).
- [55] Fiorenza, P., R. Lo Nigro, V. Raineri, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Loidl, S. G. Ebbinghaus, M. C. Ferrarelli, D. C. Sinclair und A. R. West, *Detection of heterogeneities in single-crystal $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ using Conductive Atomic Force Microscopy*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **8**, 012018 (2009).
- [56] Fröhlich, H., *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, Oxford, 2. Auflage (1958).
- [57] Gibson, B. J., R. K. Kremer, A. V. Prokofiev, W. Assmus und G. J. McIntyre, *Incommensurate antiferromagnetic order in the quantum chain compound LiCuVO_4* , Physica B **350**, E253 (2004).

- [58] Goodenough, J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience Publisher, John Wiley & Sons, New York-London (1963).
- [59] Grüner, G., *The dynamics of charge-density waves*, Rev. Mod. Phys. **60**, 1129 (1988).
- [60] Grubbs, R. K., E. L. Venturini, P. G. Clem, J. J. Richardson, B. A. Tuttle und G. A. Samara, *Dielectric and magnetic properties of Fe- and Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Phys. Rev. B **72**, 104111 (2005).
- [61] Götze, W. und L. Sjögren, *Relaxation processes in supercooled liquids*, Rep. Prog. Phys. **55**, 241 (1992).
- [62] Havriliak, S. und S. Negami, *A complex plane analysis of alpha-dispersions in some polymer systems*, J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp. **14**, 99 (1966).
- [63] Havriliak, S. und S. Negami, *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers*, Polymer **8**, 161 (1967).
- [64] Hayes, W. und A. M. Stoneham, *Defects and defect processes in nonmetallic solids*, Wiley: New York (1985).
- [65] Höchli, U. T., K. Knorr und A. Loidl, *Orientational Glasses*, Adv. Phys. **39**, 405 (1990).
- [66] Hücker, M., K. Chung, M. Chand, T. Vogt, J. M. Tranquada und D. J. Buttrey, *Oxygen and strontium codoping of La_2NiO_4 : Room-temperature phase diagrams*, Phys. Rev. B **70**, 064105 (2004).
- [67] He, L. X., J. B. Neaton, M. H. Cohen, D. Vanderbilt und C. C. Homes, *First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Phys. Rev. B **65**, 214112 (2002).
- [68] He, L. X., J. B. Neaton, D. Vanderbilt und M. H. Cohen, *Lattice dielectric response of $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from first principles*, Phys. Rev. B **67**, 012103 (2003).
- [69] Helgren, E., N. P. Armitage und G. Gruner, *Electrodynamics of a Coulomb glass in n-type silicon*, Phys. Rev. Lett. **89**, 246601 (2002).
- [70] Hemberger, J., P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan und A. Loidl, *Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr_2S_4* , Nature **434**, 364 (2005).
- [71] Hemberger, J., P. Lunkenheimer, R. Viana, R. Böhmer und A. Loidl, *Electric-field-dependent dielectric constant and nonlinear susceptibility in SrTiO_3* , Phys. Rev. B **52**, 13159 (1995).
- [72] Hess, H. F., K. Deconde, T. F. Rosenbaum und G. A. Thomas, *Giant dielectric-constants at the approach to the insulator-metal transition*, Phys. Rev. B **25**, 5578 (1982).

- [73] Homes, C. C., T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto und A. P. Ramirez, *Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide*, Science **293**, 673 (2001).
- [74] Homes, C. C., T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, M. A. Subramanian und A. P. Ramirez, *Charge transfer in the high dielectric constant materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Phys. Rev. B **67**, 092106 (2003).
- [75] Ikeda, N., H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe und H. Kito, *Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4* , Nature **436**, 1136 (2005).
- [76] Ishizaka, K., T. Arima, Y. Murakami, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, N. Nagaosa und Y. Tokura, *Commensurate-incommensurate crossover of charge stripe in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (x similar to $1/3$)*, Phys. Rev. Lett. **92**, 196404 (2004).
- [77] Jonscher, A. K., *The 'universal' dielectric response*, Nature **267**, 673 (1977).
- [78] Jonscher, A. K., *Dielectric Relaxations in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London (1983).
- [79] Jorgensen, J. D., B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards und D. G. Hinks, *Structure of the interstitial oxygen defect in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$* , Phys. Rev. B **40**, 2187 (1989).
- [80] Kampf, A. P., M. Sekania, G. I. Japaridze und P. Brune, *Nature of the insulating phases in the half-filled ionic Hubbard model*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 5895 (2003).
- [81] Kant, C. H., T. Rudolf, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus und A. Loidl, *Broadband dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: From dc to the electronic transition regime*, Phys. Rev. B **77**, 045131 (2008).
- [82] Katsufuji, T., T. Tanabe, T. Ishikawa, Y. Fukuda, T. Arima und Y. Tokura, *Optical spectroscopy of the charge-ordering transition in $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$* , Phys. Rev. B **54**, 14230 (1996).
- [83] Katsufuji, T., T. Tanabe, T. Ishikawa, S. Yamanouchi, Y. Tokura, T. Kakeshita, R. Kajimoto und H. Yoshizawa, *Commensurability effect on the charge ordering of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$* , Phys. Rev. B **60**, R5097 (1999).
- [84] Katsura, H., N. Nagaosa und A. V. Balatsky, *Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets*, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- [85] Ke, S. M., H. T. Huang und H. Q. Fan, *Relaxor behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*, Appl. Phys. Lett. **89**, 182904 (2006).
- [86] Kim, Y. J., S. Wakimoto, S. M. Shapiro, P. M. Gehring und A. P. Ramirez, *Neutron scattering study of antiferromagnetic order in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Solid State Commun. **121**, 625 (2002).
- [87] Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, Wien (2006).

-
- [88] Klingeler, R., B. Büchner, S.-W. Cheong und M. Hücker, *Weak ferromagnetic spin and charge stripe order in $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$* , Phys. Rev. B **72**, 104424 (2005).
- [89] Kolev, N., R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, A. P. Litvinchuk und M. N. Iliev, *Raman spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Phys. Rev. B **66**, 132102 (2002).
- [90] Krohns, S., *Dielektrische Spektroskopie an Materialien mit kolossalen dielektrischen Konstanten*, Masterarbeit, Institut für Physik, Elektronische Korrelationen und Magnetismus, Lehrstuhl für Experimentalphysik V (2006).
- [91] Krohns, S., J. Lu, P. Lunkenheimer, V. Brizé, C. Autret-Lambert, M. Gervais, F. Gervais, F. Bourée, F. Porcher und A. Loidl, *Correlations of structural, magnetic and dielectric properties of undoped and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Eur. Phys. J. B **72**, 173 (2009).
- [92] Krohns, S., P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus und A. Loidl, *Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Appl. Phys. Lett. **91**, 022910 (2007).
- [93] Krohns, S., P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus und A. Loidl, *Colossal dielectric constants in single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ investigated by broadband dielectric spectroscopy*, J. Appl. Phys. **103**, 084107 (2008).
- [94] Krohns, S., P. Lunkenheimer, C. Kant, A. V. Pronin, H. B. Brom, A. A. Nugroho, M. Dian-toro und A. Loidl, *Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature*, Appl. Phys. Lett. **94**, 122903 (2009).
- [95] Krohns, S., P. Lunkenheimer und A. Loidl, *Colossal dielectric constants in $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$* , IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **8**, 012014 (2009).
- [96] Krohns, S., P. Lunkenheimer, A. Loidl und A. Pronin, *Dielektrische Komponente mit hoher relativer Permittivität* (2008), deutsche Patentanmeldung DE 013 513 A1.
- [97] Krohns, S., F. Schrettle, P. Lunkenheimer, V. Tsurkan und A. Loidl, *Colossal magnetocapacitive effect in differently synthesized and doped CdCr_2S_4* , Physica B **403**, 4224 (2008).
- [98] Käs, G. und P. Pauli, *Mikrowellentechnik: Grundlagen, Anwendungen und Messtechnik*, Franzis-Verlag GmBH, München (1991).
- [99] Kötz, R., P. Dietrich, M. Hahn und F. Büchi, *Supercaps properties and vehicle application*, VDI-Berichte Nr. 1874, Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz (2005).
- [100] Kuzmenko, A., *ReFit, Version 1.2.44*, <http://optics.unige.ch/alexey/refit.html>, University of Geneva (2006).
- [101] Lacroix, C., *Crystallographic and magnetic-structures of materials with threefold orbital degeneracy application to $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 5125 (1980).

- [102] Lee, S. H. und S. W. Cheong, *Melting of quasi-two-dimensional charge stripes in $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$* , Phys. Rev. Lett. **79**, 2514 (1997).
- [103] Lee, S. H., J. M. Tranquada, K. Yamada, D. J. Buttrey, Q. Li und S. W. Cheong, *Freezing of a stripe liquid*, Phys. Rev. Lett. **88**, 126401 (2002).
- [104] Lemanov, V. V., A. V. Sotnikov, E. P. Smirnova, M. Weihnacht und R. Kunze, *Perovskite CaTiO_3 as an incipient ferroelectric*, Solid State Commun. **110**, 611 (1999).
- [105] Levstik, A., Z. Kutnjak, C. Filipi und R. Pirc, *Glassy freezing in relaxor ferroelectric lead magnesium niobate*, Phys. Rev. B **57**, 11204 (1998).
- [106] Li, J., A. W. Sleight und M. A. Subramanian, *Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Solid State Commun. **135**, 260 (2005).
- [107] Li, J., M. A. Subramanian, H. D. Rosenfeld, C. Y. Jones, B. H. Toby und A. W. Sleight, *Clues to the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the defect structure of $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Chem. Mater. **16**, 5223 (2004).
- [108] Li, M., A. Feteira, D. C. Sinclair und A. R. West, *Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*, Appl. Phys. Lett. **88**, 232903 (2006).
- [109] Li, M., A. Feteira, D. C. Sinclair und A. R. West, *Incipient ferroelectricity and microwave dielectric resonance properties of $\text{CaCu}_{2.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*, Appl. Phys. Lett. **91**, 132911 (2007).
- [110] Lines, M. E. und A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [111] Littlewood, P. B., *Screened dielectric response of sliding charge-density waves*, Phys. Rev. B **36**, 3108 (1987).
- [112] Liu, X. Q., S. Y. Wu, X. M. Chen und H. Y. Zhu, *Giant dielectric response in two-dimensional charge-ordered nickelate ceramics*, J. Appl. Phys. **104**, 054114 (2008).
- [113] Lo Nigro, R., R. G. Toro, G. Malandrino, M. Bettinelli, A. Speghini und I. L. Fragala, *A novel approach to synthesizing calcium copper titanate thin films with giant dielectric constants*, Adv. Mater. **16**, 891 (2004).
- [114] Lo Nigro, R., R. G. Toro, G. Malandrino, I. L. Fragala, P. Fiorenza und V. Raineri, *Effects of high temperature annealing on MOCVD grown $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films on LaAlO_3 substrates*, Surf. Coat. Technol. **201**, 9243 (2007).
- [115] Lo Nigro, R., R. G. Toro, G. Malandrino, I. L. Fragala, M. Losurdo, M. M. Giangregorio, G. Bruno, V. Raineri und P. Fiorenza, *Calcium copper-titanate thin film growth: Tailoring*

- of the operational conditions through nanocharacterization and substrate nature effects, J. Phys. Chem. B **110**, 17460 (2006).
- [116] Loidl, A., S. Krohns, J. Hemberger und P. Lunkenheimer, *Bananas go paraelectric*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 191001 (2008).
- [117] Lowndes, R. P., *Influence of lattice anharmonicity on the longitudinal optic modes of cubic ionic solids*, Phys. Rev. B **1**, 2754 (1970).
- [118] Lunkenheimer, P., *Dielectric spectroscopy of glassy dynamics*, Shaker Verlag, Aachen (1999).
- [119] Lunkenheimer, P., V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov und A. Loidl, *Origin of apparent colossal dielectric constants*, Phys. Rev. B **66**, 052105 (2002).
- [120] Lunkenheimer, P., R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus und A. Loidl, *Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Phys. Rev. B **70**, 172102 (2004).
- [121] Lunkenheimer, P. und A. Loidl, *Response of disordered matter to electromagnetic fields*, Phys. Rev. Lett. **91**, 207601 (2003).
- [122] Lunkenheimer, P., F. Mayr und A. Loidl, *Dynamic conductivity from audio to optical frequencies of semiconducting manganites approaching the metal-insulator transition*, Ann. Phys. **15**, 498 (2006).
- [123] Lunkenheimer, P., T. Rudolf, J. Hemberger, A. Pimenov, S. Tachos, F. Lichtenberg und A. Loidl, *Dielectric properties and dynamical conductivity of LaTiO_3 : From dc to optical frequencies*, Phys. Rev. B **68**, 245108 (2003).
- [124] MacDonald, J. R., *Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York (1987).
- [125] Maxwell, J. C., *Electricity and Magnetism*, Oxford University Press, San Diego, London, New York, Tokyo (1873).
- [126] Maxwell, J. C., *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 2. Auflage (1881).
- [127] Medarde, M. und J. RodriguezCarvajal, *Oxygen vacancy ordering in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$): The crystal structure and defects investigated by neutron diffraction*, Z. Phys. B: Condens. Matter **102**, 307 (1997).
- [128] Mehta, A. und P. J. Heaney, *Structure of $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$* , Phys. Rev. B **49**, 563 (1994).
- [129] Migoni, R., H. Bilz und D. Bäuerle, *Origin of Raman Scattering and Ferroelectricity in Oxidic Perovskites*, Phys. Rev. Lett. **37**, 1155 (1976).
- [130] Miller, A. und E. Abrahams, *Impurity Conduction at Low Concentrations*, Phys. Rev. **120**, 745 (1960).

- [131] Müller, K. A. und H. Burkard, *SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K*, Phys. Rev. B **19**, 3593 (1979).
- [132] Mochizuki, M. und N. Furukawa, *Microscopic model and phase diagrams of the multiferroic perovskite manganites*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **80**, 134416 (2009).
- [133] Mostovoy, M., *Ferroelectricity in Spiral Magnets*, Phys. Rev. Lett. **96**, 067601 (2006).
- [134] Mott, N. F., *Metal-Insulator-Transitions*, Taylor & Francis, London, 2. Auflage (1990).
- [135] Mott, N. F. und E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 2. Auflage (1979).
- [136] Nagy, L., *Material Parameter Measurements for Microwave Antireflection Coating Development*, Act. Passive Electron. Compon. **2008**, 247958 (2008).
- [137] Novocontrol, *Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System* (2005).
- [138] Park, T., Z. Nussinov, K. R. A. Hazzard, V. A. Sidorov, A. V. Balatsky, J. L. Sarrao, S. W. Cheong, M. F. Hundley, J. S. Lee, Q. X. Jia und J. D. Thompson, *Novel dielectric anomaly in the hole-doped La₂Cu_{1-x}Li_xO₄ and La_{2-x}Sr_xNiO₄ insulators: Signature of an electronic glassy state*, Phys. Rev. Lett. **94**, 017002 (2005).
- [139] Pehl, E., *Mikrowellentechnik Band 1: Wellenleitungen und Leitungsbausteine*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 2. Auflage (1988).
- [140] Peierls, R. E., *Quantum Theory of Solids*, Clarendon Press, Oxford (1955).
- [141] Portengen, T., T. Östreich und L. J. Sham, *Theory of electronic ferroelectricity*, Phys. Rev. B **54**, 17452 (1996).
- [142] Prakash, B. S., K. Varma, D. Michau und M. Maglione, *Deposition and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using radio frequency magnetron sputtering*, Thin Solid Films **516**, 2874 (2008).
- [143] Prakash, B. S. und K. B. R. Varma, *Effect of sintering conditions on the dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ and La_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ ceramics: A comparative study*, Physica B **382**, 312 (2006).
- [144] Prakash, B. S. und K. B. R. Varma, *Effect of sintering conditions on the micro structural, dielectric, ferroelectric and varistor properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ and La_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ ceramics belonging to the high and low dielectric constant members of ACu(3)M(4)O(12) (A = alkali, alkaline-earth metal, rare-earth metal or vacancy, M = transition metal) family of oxides*, Physica B **403**, 2246 (2008).

-
- [145] Renner, B., P. Lunkenheimer, M. Schetter, A. Loidl, A. Reller und S. G. Ebbinghaus, *Dielectric behavior of copper tantalum oxide*, J. Appl. Phys. **96**, 4400 (2004).
- [146] Rivas, J., B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira und M. A. Senaris-Rodriguez, *Dielectric response of the charge-ordered two-dimensional nickelate $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$* , Appl. Phys. Lett. **85**, 6224 (2004).
- [147] Rosenbaum, T. F., R. F. Milligan, M. A. Paalanen, G. A. Thomas, R. N. Bhatt und W. Lin, *Metal-insulator-transition in a doped semiconductor*, Phys. Rev. B **27**, 7509 (1983).
- [148] Rudolf, T., C. Kant, F. Mayr, J. Hemberger, V. Tsurkan und A. Loidl, *Polar phonons and spin-phonon coupling in HgCr_2S_4 and CdCr_2S_4 studied with far-infrared spectroscopy*, Phys. Rev. B **76**, 174307 (2007).
- [149] Sachan, V., D. J. Buttrey, J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo und G. Shirane, *Charge and spin ordering in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.00}$ with $x=0.135$ and 0.20* , Phys. Rev. B **51**, 12742 (1995).
- [150] Schmid, H., *Multi-ferroic magnetoelectrics*, Ferroelectrics **162**, 317 (1994).
- [151] Schneider, U., P. Lunkenheimer, A. Pimenov, R. Brand und A. Loidl, *Wide range dielectric spectroscopy on glass-forming materials: An experimental overview*, Ferroelectrics **249**, 89 (2001).
- [152] Schrettle, F., S. Krohns, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, N. Buettgen, H. A. K. von Nidda, A. V. Prokofiev und A. Loidl, *Switching the ferroelectric polarization in the $S=1/2$ chain cuprate LiCuVO_4 by external magnetic fields*, Phys. Rev. B **77**, 144101 (2008).
- [153] Schwingenschlögl, U., C. Schuster und R. Fresard, *Magnetic ordering in the striped nickelate $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$: A band structure point of view*, Europhys. Lett. **81**, 27002 (2008).
- [154] Scott, J. F., *Ferroelectrics go bananas*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 021001 (2008).
- [155] Sebald, J., *Breitbandige dielektrische Spektroskopie an perowskitähnlichen $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Keramiken*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Elektronische Korrelationen und Magnetismus, Lehrstuhl für Experimentalphysik V (2009).
- [156] Sebald, J., S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, S. Riegg, A. Reller und A. Loidl, *Colossal dielectric constants: A common phenomenon in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ related materials*, Solid State Commun. **150**, 857 (2010).
- [157] Sebald, J., S. Krohns, F. Schrettle, H.-A. Krug von Nidda, A. Dittl, A. Günther, S. Riegg, A. Reller und A. Loidl, *On the magnetism of $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Lanthanoid}$)*, unpublished (2010).
- [158] Sergienko, I. A. und E. Dagotto, *Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites*, Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).

- [159] Setter, N., D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada und S. Streiffer, *Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications*, J. Appl. Phys. **100**, 051606 (2006).
- [160] Shannon, R. D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **32**, 751 (1976).
- [161] Shirane, G., H. Danner und R. Pepinsky, *Neutron Diffraction Study of Orthorhombic BaTiO₃*, Phys. Rev. **105**, 856 (1957).
- [162] Sillars, R. W., *The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes*, J. Inst. Elec. Eng. **80**, 378 (1937).
- [163] Sinclair, D. C., T. B. Adams, F. D. Morrison und A. R. West, *CaCu₃Ti₄O₁₂: One-step internal barrier layer capacitor*, Appl. Phys. Lett. **80**, 2153 (2002).
- [164] Srivastava, A., V. Gupta, C. K. Sarkar, R. R. Das, P. Bhattacharya und R. S. Katiyar, *Dielectric relaxation in pulsed laser ablated CaCu₃Ti₄O₁₂ thin film*, J. Appl. Phys. **100**, 034102 (2006).
- [165] Staresinic, D., K. Biljakovic, P. Lunkenheimer und A. Loidl, *Slowing down of the relaxational dynamics at the ferroelectric phase transition in one-dimensional (TMTTF)₂AsF₆*, Solid State Commun. **137**, 241 (2006).
- [166] Staresinic, D., P. Lunkenheimer, J. Hemberger, K. Biljakovic und A. Loidl, *Giant dielectric response in the one-dimensional charge-ordered semiconductor (NbSe₄)₃I*, Phys. Rev. Lett. **96**, 046402 (2006).
- [167] Subramanian, M. A., D. Li, N. Duan, B. A. Reisner und A. W. Sleight, *High dielectric constant in ACu(3)Ti(4)O(12) and ACu(3)Ti(3)FeO(12) phases*, J. Solid State Chem. **151**, 323 (2000).
- [168] Subramanian, M. A. und A. W. Sleight, *ACu(3)Ti(4)O(12) and ACu(3)Ru(4)O(12) perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy*, Solid State Sci. **4**, 347 (2002).
- [169] Thanh, T. D. und L. V. Hong, *AC and DC conductivity of multiferroic La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ}*, J. Korean Phys. Soc. **52**, 1456 (2008).
- [170] Tranquada, J. M., D. J. Buttrey und D. E. Rice, *Phase-Separation, Charge-Density Waves, and Magnetism in La₂NiO_{4+δ} with δ = 0.105*, Phys. Rev. Lett. **70**, 445 (1993).
- [171] Tranquada, J. M., D. J. Buttrey und V. Sachan, *Incommensurate stripe order in La_{2-x}Sr_xNiO₄ with x=0.225*, Phys. Rev. B **54**, 12318 (1996).

-
- [172] Tranquada, J. M., D. J. Buttrey, V. Sachan und J. E. Lorenzo, *Simultaneous Ordering of Holes and Spins in $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$* , Phys. Rev. Lett. **73**, 1003 (1994).
- [173] Tranquada, J. M., J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey und V. Sachan, *Cooperative Ordering of Holes and Spins in $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$* , Phys. Rev. B **52**, 3581 (1995).
- [174] Tranquada, J. M., K. Nakajima, M. Braden, L. Pintschovius und R. J. McQueeney, *Bond-stretching-phonon anomalies in stripe-ordered $\text{La}_{1.69}\text{Sr}_{0.31}\text{NiO}_4$* , Phys. Rev. Lett. **88**, 075505 (2002).
- [175] Tranquada, J. M., B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura und S. Uchida, *Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper-oxide superconductors*, Nature **375**, 561 (1995).
- [176] Tranquada, J. M., H. Woo, T. G. Perring, H. Goka, G. D. Gu, G. Xu, M. Fujita und K. Yamada, *Quantum magnetic excitations from stripes in copper oxide superconductors*, Nature **429**, 534 (2004).
- [177] Valasek, J., *Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt*, Phys. Rev. **17**, 475 (1921).
- [178] Van Dijk, T. und A. J. Burggraaf, *Grain-boundary effects on ionic-conductivity in ceramic $\text{Gd}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-(x/2)}$ solid-solutions*, Phys. Status Solidi A **63**, 229 (1981).
- [179] Verkerk, M. J., B. J. Middelhuis und A. J. Burggraaf, *Effect of grain-boundaries on the conductivity of high-purity $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics*, Solid State Ionics **6**, 159 (1982).
- [180] Viana, R., P. Lunkenheimer, J. Hemberger, R. Böhmer und A. Loidl, *Dielectric spectroscopy in SrTiO_3* , Phys. Rev. B **50**, 601 (1994).
- [181] Volkov, A., Y. Goncharov, G. Kozlov, S. Lebedev und A. Prokhorov, *Dielectric measurements in the submillimeter wavelength region*, Infrared Phys. Technol. **25**, 369 (1985).
- [182] Volkov, A., G. Kozlov und A. Prokhorov, *Progress in submillimeter spectroscopy of solid state*, Infrared Phys. Technol. **29**, 747 (1989).
- [183] Wagner, K. W., *Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika*, Ann. Phys. **40**, 817 (1913).
- [184] Wang, C. C. und L. W. Zhang, *Oxygen-vacancy-related dielectric anomaly in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Post-sintering annealing studies*, Phys. Rev. B **74**, 024106 (2006).
- [185] Wang, C. C. und L. W. Zhang, *Surface-layer effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Appl. Phys. Lett. **88**, 042906 (2006).
- [186] Wang, C. C. und L. W. Zhang, *Polaron relaxation related to localized charge carriers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Appl. Phys. Lett. **90**, 142905 (2007).
- [187] Waser, R., U. Böttger und S. Tiedke, *Polar Oxides*, Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage (2005).

- [188] Whangbo, M. H. und M. A. Subramanian, *Structural model of planar defects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ exhibiting a giant dielectric constant*, Chem. Mater. **18**, 3257 (2006).
- [189] Wu, L., Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, G. Shirane und J. Taftø, *Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Phys. Rev. B **71**, 014118 (2005).
- [190] Yamanouchi, S., Y. Taguchi und Y. Tokura, *Dielectric breakdown of the insulating charge-ordered state in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$* , Phys. Rev. Lett. **83**, 5555 (1999).
- [191] Yang, C.-F., *Improvement of the sintering and dielectric characteristics of surface barrier layer capacitors by CuO addition*, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1806 (1996).
- [192] Zaanen, J. und O. Gunnarsson, *Charged magnetic domain lines and the magnetism of high- T_c oxides*, Phys. Rev. B **40**, 7391 (1989).
- [193] Zang, G. Z., J. L. Zhang, P. Zheng, J. F. Wang und C. L. Wang, *Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics*, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 1824 (2005).
- [194] Zhang, J. L., P. Zheng, C. L. Wang, M. L. Zhao, J. C. Li und J. F. Wang, *Dielectric dispersion of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures*, Appl. Phys. Lett. **87**, 142901 (2005).
- [195] Zhang, L., *Electrode and grain-boundary effects on the conductivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Appl. Phys. Lett. **87**, 022907 (2005).
- [196] Zhang, L. und Z. J. Tang, *Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Phys. Rev. B **70**, 174306 (2004).
- [197] Zheng, H. Y., S. B. Du, G. L. Lu, H. Lou, F. T. Ma und J. Wang, *Investigation on the structure and properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ oxides with tetrahedron K_2NiF_4 structure*, Acta Chim. Sinica **51**, 373 (1993).
- [198] Zhou, X. L. und P. Y. Du, *Effect of barrier capacity on dielectric characteristics of ACu(3)Ti(4)O(12) ceramics*, Acta Phys. Sin. **54**, 354 (2005).
- [199] Zhu, Y., J. C. Zheng, L. Wu, A. I. Frenkel, J. Hanson, P. Northrup und W. Ku, *Nanoscale disorder in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: A new route to the enhanced dielectric response*, Phys. Rev. Lett. **99**, 037602 (2007).
- [200] Zuo, J. M., M. Kim, M. O’Keeffe und J. C. H. Spence, *Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu_2O* , Nature **401**, 49 (1999).

Eigene Veröffentlichungen

- S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus und A. Loidl, *Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Appl. Phys. Lett. **91**, 022910 (2007).
- Ch. Kant, T. Rudolf, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus und A. Loidl, *Broadband dielectric response $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: From dc to the electronic transition regime*, Phys. Rev. B **77**, 045131 (2008).
- A. Loidl, S. Krohns, J. Hemberger und P. Lunkenheimer, *Bananas go paraelectric*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 191001 (2008).
- F. Schrettle, S. Krohns, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, N. Büttgen, H.-A. Krug von Nidda, A. V. Prokofiev und A. Loidl, *Switching the ferroelectric polarization in the $S = 1/2$ chain cuprate LiCuVO_4 by external magnetic fields*, Phys. Rev. B **77**, 144101 (2008).
- S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus und A. Loidl, *Colossal dielectric constants in single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ investigated by broadband dielectric spectroscopy*, J. Appl. Phys. **103**, 084107 (2008).
- S. Krohns, F. Schrettle, P. Lunkenheimer, V. Tsurkan und A. Loidl, *Colossal magnetocapacitive effect in differently synthesized and doped CdCr_2S_4* , Physica B **403**, 4224 (2008).
- S. Krohns, P. Lunkenheimer, Ch. Kant, A. V. Pronin, H. B. Brom, A. A. Nugroho, M. Diantoro und A. Loidl, *Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature*, Appl. Phys. Lett. **94**, 122903 (2009).
- S. Krohns, J. Lu, P. Lunkenheimer, V. Brizé, C. Autret-Lambert, M. Gervais, F. Gervais, F. Bourée, F. Porcher und A. Loidl, *Correlations of structural, magnetic, and dielectric properties of undoped and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , Eur. Phys. J. B **72**, 173 (2009).
- S. Krohns, P. Lunkenheimer und A. Loidl, *Colossal dielectric constants in $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$* , IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **8**, 012014 (2010).
- P. Fiorenza, R. Lo Nigro, V. Raineri, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Loidl, S. G. Ebbinghaus, M. C. Ferrarelli, D. C. Sinclair und A. R. West, *Detection of heterogeneities in single-crystal $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ using Conductive Atomic Force Microscopy*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **8**, 012018 (2010).

- J. Sebold, S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, S. Riegg, A. Reller und A. Loidl, *Colossal dielectric constants: A common phenomenon in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ related materials*, Solid State Commun. **150**, 857 (2010).
- J. Lu, M. Schmidt, A. Günther, F. Schrettle, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, V. D. Travkin, A. A. Mukhin und A. Loidl, *Magnetic susceptibility, heat capacity, electric polarization and dielectric constants of single crystalline BiFeO_3* , arXiv:0910.0385.
- J. Sebold, S. Krohns, F. Schrettle, A. Günther, A. Dittl, H.-A. Krug von Nidda, S. G. Ebbinghaus, S. Riegg, A. Reller und A. Loidl, *On the magnetism of $\text{Ln}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Lanthanoid}$)*, (unpublished).
- P. Lunkenheimer, S. Krohns, S. Riegg, S. G. Ebbinghaus, A. Reller und A. Loidl, *Colossal dielectric constants in transition-metal oxides*, arXiv:1003.4272

Patentanmeldung:

- Stephan Krohns, Peter Lunkenheimer, Alois Loidl und Artem Pronin, *Dielektrische Komponente mit hoher relativer Permittivität*, DE 013 513 A1 (2008).

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen, die zum Entstehen dieser Arbeit in vielfältiger Art und Weise beigetragen haben, herzlich bedanken. Mein besonderer Dank gilt...

Prof. Dr. Alois Loidl für das interessante Thema, die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen und die Freiräume, die kreatives Arbeiten ermöglichten.

Priv.-Doz. Dr. Peter Lunkenheimer für seine äußerst engagierte, kompetente und auch geduldige Betreuung; die Einführung in die dielektrische Spektroskopie und die vielen fachlichen Diskussionen, ohne die diese Arbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen wäre.

Prof. Dr. Armin Reller für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens sowie die Möglichkeit für Kooperationen mit seinem Lehrstuhl.

Dipl. Phys. Jürgen Sebold und Dipl. Phys. Stefan Riegg für ihre Kooperation auf dem Gebiet des $Ln_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ -Systems und die Durchführung einiger Messungen und Auswertungen.

Dipl. Phys. Christian Kant, Dipl. Phys. Torsten Rudolf und Dr. Franz Mayr für die Unterstützung durch FIR-Messungen.

M. Sc. Melanie Köhler, M. Sc. Simone Maisch und M. Sc. Florian Schrettle, den Kommilitonen in Materialwissenschaften, für die Begleitung während des Studiums und die vielen erfrischenden Gespräche, sei es im LfU, der Mensa oder auf dem Weg zum Bäcker.

Dipl.-Ing. Dana Vieweg für die technische Unterstützung bei strukturellen und magnetischen Messungen.

allen NUOTO-Projektpartnern, Dr. Vito Raineri, Dr. Patrick Fiorenza, Prof. Dr. Paul Muralt, Dr. Guochu Deng, Sebastiano Ravesi, Agata Grasso, Silvestra Di Marco, Prof. Dr. Francois Gervais, Prof. Dr. Monique Gervais und alle weiteren in das Projekt involvierten Personen für drei interessante Jahre rund um $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

allen Kolleginnen und Kollegen, Andreas, Anna, Anny, Alex, Axel, Birgitta, Carlos, Elisabeth, Hans-Albrecht, Joachim D., Joachim K., Jörg, Mammoun, Michael, Martin, Nikola, Norbert, Robert F., Robert W., Rudi, Stefan K., Stefan E., Thomas, Vladimir, Wolfgang K., Wolfgang R. für das angenehme Arbeitsklima, die Zusammenarbeit und natürlich die vielen Anlässe zum gemeinsamen Kuchenschlemmen.

Andrea Mayer, Christian Helbig, Christian Schernitzky und allen Freunden für den Erfahrungsaustausch, die freundschaftliche Unterstützung und die vielen Unternehmungen.

Monika und Hans-Christian Krohns, meinen Eltern, die mich bedingungslos unterstützten und Rückhalt schenkten auf meinem Weg durch das Studium und die Promotion.

Unschätzbarer Dank gebührt meiner Frau **Ulrike**, die mich liebevoll durch den gewählten Weg begleitete, in jeglicher Hinsicht mit zum Teil viel Geduld half und mich die wesentlichen und besonderen Dinge im Leben nicht aus den Augen verlieren ließ, sowie meinem Sohn **Jonathan Sebastian**, der mit seinem strahlenden Lächeln und seiner unbekümmerten Art mir viel Freude bereitet. Diese Arbeit widme ich daher meiner Frau und meinem Sohn.

Curriculum Vitae

Stephan Krohns

geboren am 09. September 1980

in Landshut

1987 – 1989	Grundschule, Stein im Allgäu
1989 – 1991	Haubenschloss Grundschule, Kempten
1991 – 2000	Hildegardisgymnasium, Kempten
Juni 2000	Abitur
2000 – 2001	Zivildienst im Rettungsdienst der Johanniter-Unfall-Hilfe, Kempten
2001 – 2002	Studium: Physik an der Universität Augsburg
2002 – 2004	Studium: Materialwissenschaften (B. Sc.) an der Universität Augsburg
September 2004	Bachelor of Science
2004 – 2006	Studium: Material Science (M. Sc.) an der Universität Augsburg
Oktober 2006	Master of Science
seit November 2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik, Lehrstuhl für Experimentalphysik V, Universität Augsburg